

# 纳米零价铁在水处理中的应用研究综述

张永祥\*, 杜伟, 李雅君, 赵崇辉 (北京工业大学城市建设学部, 北京 100124)

**摘要:** 纳米零价铁(nZVI)作为最常用的纳米颗粒之一,在去除环境水体中的污染物方面开展了大量的研究.本篇综述通过系统全面地总结 nZVI 的相关进展,介绍 nZVI 的各个方面进而指导其发展方向.其中,研究内容主要包括制备方法、改性方式、去除不同水中污染物的作用机理和催化机理、在场地研究中的应用以及毒性作用机制.本文发现,纳米零价铁仍存在缺少综合评价方法、应用受限、各项研究不同步等问题.nZVI 未来的发展,应具备考虑反应性、稳定性、迁移性、毒性的评价方法,避免同一改性材料在不同研究方向的时间差异性,让 nZVI 的应用更好地适用实地研究.

**关键词:** 纳米零价铁; 材料制备; 材料改性; 作用机理; 致毒机理

**中图分类号:** X703.5      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1000-6923(2022)11-5163-16

**A review of nano zero valent iron in water treatment.** ZHANG Yong-xiang\*, DU Wei, LI Ya-jun, ZHAO Chong-hui (Faculty of Urban Construction, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China). *China Environmental Science*, 2022,42(11): 5163~5178

**Abstract:** As one of the most commonly used nanoparticles, nano zero valent iron (nZVI) had been extensively studied in the removal of pollutants from environmental water. This review systematically and comprehensively summarized the related progress of nZVI, introduced various aspects of nZVI and then guided its development direction. Among them, the research contents mainly included preparation method, modification method, mechanism of action and catalytic mechanism for removing different pollutants in water, application in site research, and mechanism of toxicity. In this paper, it was found that there were still problems such as lack of comprehensive evaluation methods, limited application, and asynchronous research on nano zero valent iron. The future development of nZVI should have evaluation methods that consider reactivity, stability, mobility, and toxicity, to avoid the time difference of the same modified material in different research directions, so that the application of nZVI can be better applied to field research, and promote the application of nZVI in the field.

**Key words:** nZVI; material preparation; material modification; mechanism of action; pathogenic mechanism

近年来,纳米零价铁(nZVI)研究广泛.人工制备的纳米零价铁由于易被氧化,会在铁壳外形成氧化层,构成核壳结构.核壳结构成分复杂包括铁矿( $\text{FeOOH}$ )、方铁矿( $\text{FeO}$ )、磁铁矿( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、磁赤铁矿( $\text{gFe}_2\text{O}_3$ )和赤铁矿( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )<sup>[1]</sup>.氧化物外壳的存在不仅避免了 nZVI 铁核的腐蚀,也会转移铁壳电子到活性位点上的污染物,实现还原作用.但 nZVI 的单独使用难以满足复杂环境修复的需要,通过改性方式等可发展基于 nZVI 的多功能修复材料.现有的改性方式研究颇多,不同改性方式也兼具不同优势.从工程角度来看,直接在实际应用中使用纳米级的材料会存在操作问题,且循环使用性能差,可能对接收的生态系统构成潜在风险<sup>[2]</sup>,这就需要对 nZVI 可能产生的环境问题整理汇总,指导 nZVI 的实际应用.已有研究<sup>[3]</sup>总结了实地应用中 nZVI 对微生物群落的影响,展示出考察 nZVI 迁移能力对于研究其毒性的重要性.尽管存在一定应用风险,nZVI 因其优点,如今已经广泛应用于污染物去除,例如:重金属、抗

生素、卤代污染物;nZVI 悬浮液也被注入地下水中,开展场地治理,成为环境科学近年来的热点之一.根据研究分析,现有 nZVI 综述整理归纳各类反应机理并不全面,缺少对不同污染物的论述和反应式<sup>[4-5]</sup>.综上,本文旨在回顾 nZVI 制备和改性方法,并辅以反应方程式;评估改性 nZVI 的性能,整理并清晰阐述 nZVI 对于不同污染物的去除机理以及 nZVI 在高级氧化中的催化作用.此外,概述 nZVI 的实地应用中的运作模式和影响因素,描述 nZVI 对细胞的毒性机理,探究不同因素的影响,整体介绍 nZVI 的发展现状.

## 1 纳米零价铁的制备方法

纳米零价铁的制备方法根据 nZVI 的形态变化可分为分解法和合成法两类<sup>[6]</sup>.分解法是将大颗粒铁转为纳米级别的颗粒.合成法则相反,将分子级别

收稿日期: 2022-04-06

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFC0401404)

\* 责任作者, 教授, yxzhang@bjut.edu.cn

甚至更小的铁,转化为纳米级。

常见的制备方法见表 1,除了表 1 介绍方法外,nZVI 制备方法还有很多,比如易于调节颗粒形态的气相沉积法、增强颗粒稳定性的蒸汽冷凝法等<sup>[5]</sup>。不同方法不仅影响了 nZVI 的粒径和表面积,并且对 nZVI 最终的形态也有影响。球磨法因为研磨工艺而产生了薄片状的纳米颗粒,这明显区别于其它方法。绿色合成法制备的 nZVI 生态安全性更加可靠,且制备材料可再生,经济性良好。激光热解法易得到更小粒径的纳米颗粒。

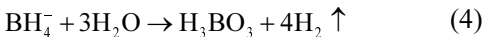
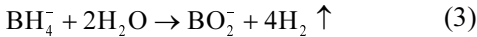
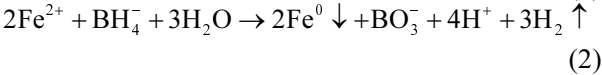
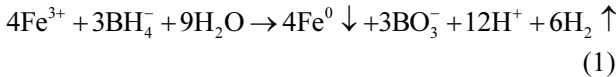
表 1 nZVI 制备方法汇总  
Table 1 Summary of nZVI preparation methods

| 制备方法  | 方法类型 | 辅助方法     | 方法说明                                                   | 特点                                        | 粒径(nm) | 形态                                    | 表面积(m <sup>2</sup> /g) | 文献   |
|-------|------|----------|--------------------------------------------------------|-------------------------------------------|--------|---------------------------------------|------------------------|------|
| 液相还原法 | 合成法  | 无        | 钯金属改性两步法还原                                             | 相比于其它方法适用于实验室级研究,制备简易                     | 约 50   | 稍稍团聚 颗粒均匀                             | 10                     | [7]  |
| 液相还原法 | 合成法  | 超声波辅助    | 在超声波强度为 500、1000W 时还原 FeSO <sub>4</sub>                | 显著增加了 nZVI 的有效反应表面积和稳定性                   | 29.9   | 随着从无超声到强度为 1000W 时,使颗粒结构由球形变为板状,再变为针状 | 42(1000W)              | [8]  |
| 机械球磨法 | 分解法  | 无        | 在研磨过程中加入平均粒度为 5μm 的氧化铝磨粒                               | 颗粒的反应性、稳定性和流动性高                           | 小于 100 | 微粉化氧化铝作用使零价铁薄片破碎                      | 29.6                   | [9]  |
| 机械球磨法 | 分解法  | 无        | 通过天然黄铁矿和铝的共磨制备了 Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 复合材料 | 有效防止 nZVI 结块并形成更大的颗粒,使其保持纳米级              | 小于 100 | 纳米零价铁呈不规则形状                           | 116                    | [10] |
| 电沉积法  | 合成法  | 超声波辅助    | 无                                                      | 超声波可以降低颗粒的聚集程度,便于更小颗粒的产生                  | 1~20   | nZVI 呈现分散球状                           | 25.4                   | [11] |
| 电沉积法  | 合成法  | 超声波辅助、氮气 | 钯铁双金属沉积在石墨电极                                           | 同上                                        | 约 50   | 颗粒分布均匀,切面干净,局部团聚                      | 444.43(含石墨电极)          | [12] |
| 绿色合成法 | 合成法  | 无        | 利用大马士革蔷薇、百里香和二叶苜蓿等绿色植物合成纳米颗粒                           | 与其它纳米颗粒合成技术相比,植物提取物对生物体无毒、可再生、环境友好且生态上可接受 | 100    | 合成的纳米颗粒不均匀,足够分散,呈现不同的形状和空隙空间          | 2.42(最大)               | [13] |
| 激光热解法 | 合成法  | 无        | 五羰基铁(蒸气)和乙炔分别用作铁和碳的供体                                  | 铁碳纳米复合材料的核壳形态可能受到反应区气流的影响,粒径极小            | 3~7    | 几乎每个粒子都有一个被碳基质包围的核心                   |                        | [14] |

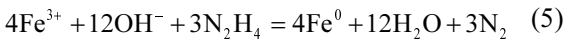
1.1 液相还原法

液相还原法是目前实验室规模研究制备 nZVI 最普遍的方法。但成本高、存在环境风险制约着大规模的生产应用。并且在还原过程中,nZVI 颗粒易掺入杂质。液相还原法反应原理是通过 BH<sub>4</sub><sup>-</sup>还原水中的 Fe<sup>2+</sup>或 Fe<sup>3+</sup>,在水中生成悬浊的 nZVI,或直接还原在负载材料的表面,实现负载改性,见式(1)~(2)<sup>[15]</sup>。值得注意的是 BH<sub>4</sub><sup>-</sup>与水同样可以反应,见式(3)~(4)<sup>[16]</sup>,这会影响 nZVI 的产量。此外,Fan 等<sup>[17]</sup>将 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 和 KBH<sub>4</sub> 混合研磨,将固体混合物加入淀粉溶液中,通过流变法制备出了分散性和稳定性良好的材料。在制备过程中也可加入乙醇,构建醇水体系,可降低溶液的电离常数,提高 nZVI 的负载率。乙醇不仅可以防止 nZVI 氧化,而且随着乙醇含量在去离子水和乙醇共溶剂溶液中分别增加,nZVI 的表面积显著增

加<sup>[18]</sup>。但实验室通过液相还原法制备的 nZVI,多采用磁铁进行分离,这可能会影响 nZVI 的饱和磁化强度<sup>[19]</sup>。



溶剂热法是液相还原法的一种分支方法,在封闭系统改变反应过程的温度与压力,更利于 nZVI 的生成。相对于 NaBH<sub>4</sub>,溶剂热制备 nZVI 时,水合肼(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O)的化学性质更稳定,成本更低,并产生 N<sub>2</sub>,见式(5)<sup>[20]</sup>。

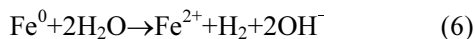


尽管液相还原法存在一定的成本问题,但估计

未来的一段时间液相还原法仍是制备 nZVI 的主要方法.一方面是因为实验室规模的研究仍占据大多数;另一方面,液相还原法是与改性方式最有效的结合手段,比如负载改性、双金属改性、硫化改性以及表面改性都存在与液相还原法相结合的方式.

## 1.2 机械球磨法

机械球磨法是在球磨机中,通过研磨球和原料之间不断的摩擦、碰撞,从而得到更小平均粒径颗粒的方法.与液相还原法相比,机械球磨法具有更好的经济性,更差的环境性,这是因为研磨方法会因生产过程中的高能耗而导致较大的环境影响<sup>[21]</sup>.机械球磨法具有巨大的应用潜力,主要体现在便于 nZVI 的大规模生产,但随着 nZVI 正向着多功能材料方向发展,机械球磨法难以与改性方式相结合是限制其应用的关键一步.机械球磨法包含两种方法.一种是干磨,球磨过程中会与惰性气体介质接触,干磨比湿磨可以更有效地减小颗粒<sup>[22]</sup>,但干磨过程中,磨球和原料容易粘附在一起<sup>[23]</sup>,此时可以及时分离,避免过磨.另一种是湿磨,湿磨可以在水中或非水介质中(如单乙二醇).其中使用水溶液时,铁颗粒和水会发生氧化反应,见式(6)<sup>[24]</sup>,可能导致 nZVI 的产量大幅下降.为了减少氧化过程,需要更加可控的反应介质<sup>[25]</sup>.而用乙二醇研磨的过程中,颗粒球磨时无法与空气接触以防止氧化,不会发生反应和脆化,颗粒在研磨介质的作用下形成薄片,形状不规则<sup>[26]</sup>.在研磨过程中,研磨环境对控制最终颗粒形态、尺寸和相演变有很大影响.Ribas 等<sup>[26]</sup>发现在非水介质中,球磨时加入超细氧化铝能改善球磨过程,可以有效减少研磨过程中的残余薄片,增多了活性位点和比表面积.这种研磨产生的颗粒没有连续且厚的氧化层,其稳定性和流动性远高于商业颗粒<sup>[9]</sup>.



## 1.3 微乳液法

微乳液法是利用金属盐和一定的沉淀剂形成微乳液,通过控制胶粒成核生长,热处理后得到纳米微粒的方法<sup>[27]</sup>.微乳液具有高的包封无机粒子的能力,消除了有害的有机溶剂,并形成高度均匀的微结构,所获得的纳米粒子尺寸接近于作为纳米反应器的原始单体液滴的尺寸<sup>[28]</sup>.但是该方法制备工艺较为复杂,对操作有一定要求.

## 1.4 电沉积法

电沉积法是通过电解含有  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  的电解质,使得 nZVI 在惰性阴极沉积的生产方法.该过程在电弧的作用下,电极表面金属汽化,遇水冷却在电极上,形成 nZVI.但产生的纳米级粒子倾向于聚集在一起,在电极上纳米粒子可以聚结以增加其尺寸并降低其反应性<sup>[11]</sup>.因此在过程中可以添加分散剂、表面活性剂、通过超声波震荡辅助来避免团聚.Long 等<sup>[12]</sup>通过电沉积法将 Fe/Pb 负载在活性炭电极上,颗粒分布均匀,电极切面干净.区别于液相还原法的分步制备法,电沉积法可以将 Fe 和 Pb 同时负载在电极材料上,但电沉积法的负载过程能耗更高,并且对要做阴极的负载材料有更高的要求.此外,在实地研究中通常需要几十千克的 nZVI,通过电沉积法制备不仅能耗大,而且改性时需要消耗大量的阴极材料.因此,近几年通过电沉积法制备 nZVI 的研究很少.Huang 等<sup>[29]</sup>开发了一种全新的电沉积方法,首先将纳米颗粒沉积到连续旋转的金属箔,然后通过机械分层收集,进而合成了铜、金、镍等纳米颗粒.这种方法中的电解液可以重复利用,降低了生产成本,例如纳米银的工业生产成本降低了 90%.但最终是否能应用于易团聚的 nZVI,有待考察和验证.

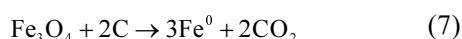
## 1.5 绿色合成方法

绿色合成方法多是采用植物中提取的天然化合物还原原材料,使  $\text{Fe}^{2+}$  或  $\text{Fe}^{3+}$  离子与提取物中的酚( $-\text{OH}$ )基团、蛋白质或有机酸反应,制备 nZVI 的方法.采用这些物质制备的材料具有一定的抗氧化性,同时也为合成 nZVI 提供分散剂和掩蔽剂,防止 nZVI 在合成过程中聚集和氧化<sup>[30]</sup>.除此之外,细菌、病毒、真菌和藻类等微生物也可用于绿色合成 nZVI<sup>[31]</sup>,但通过培养微生物生产时效性差并且 nZVI 的产量也很难控制.总体上,绿色合成法其显著特点是价格低廉、环境友好、可再生,并且避免了高能耗的高压高温条件,为 nZVI 的大规模生产提供了一种思路,目前具有极大的应用潜力.Martins 等<sup>[32]</sup>进行生命周期评估研究,其中经济评价表明传统的合成方法比绿色合成方法成本约高出 8 倍,且绿色合成方法相比传统方法对环境的影响更低,大约降低 50%.但有研究表明从不同植物提取物中合成的纳米颗粒在形状、大小和特性上都不同,这改变了其从水溶液中去污染物的能力<sup>[13]</sup>.尽管针对从植物提取物中绿色合成纳米铁颗粒进行了许多研究,但这些过

程中涉及的活性成分在很大程度上仍然未知<sup>[31]</sup>.这将很大程度上影响 nZVI 作用机理的探究,所选材料中许多未知基团可能会被合成在 nZVI 表面进而影响 nZVI 反应性和复杂性.

### 1.6 碳热还原法

碳热还原法是在高温下(温度>600℃),以碳为还原剂,将含铁化合物还原成 nZVI 的方法<sup>[33]</sup>.这种方法的特点之一是碳既是 nZVI 的还原剂,又可做 nZVI 的负载材料.而碳材料具有高表面积、丰富的官能团和良好的化学稳定性,比其它材料更加优异<sup>[34]</sup>.制备过程中,影响复合材料制备的重要因素包括含铁化合物的类型、合适的铁碳比以及制备温度.常用的铁化合物包括  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ <sup>[35]</sup>.以  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  为例,可表述为式(7)<sup>[36]</sup>.Meng 等<sup>[37]</sup>发现铁碳比太高太低都不利于 nZVI 的生成,而合适的铁碳比有利于 nZVI 在碳骨架内部或外部具有合理排列方式,这可能对铁基炭复合材料的反应性起重要作用.此外,制备过程中的高热反应温度会造成孔隙坍塌,降低复合材料的比表面积<sup>[38]</sup>,但低热反应温度可能降低 nZVI 的产量.此外,有机物在一定程度上可能对 nZVI 的产量起负面作用,因为它可能保护磁铁矿核心或诱导铁物种的氧化反应<sup>[33]</sup>.与常规液相还原法相比,它具有以下优点:碳能够承载大量的 nZVI,并且 nZVI 在空气中的稳定性得到提高<sup>[39]</sup>.



### 1.7 辅助方法

超声辅助是最常用的辅助方法.通过液相还原制备时,不断提高超声功率,nZVI 颗粒结构由球形变为板状,再变为针状<sup>[8]</sup>.超声波的空化作用会让水水解产生·H 自由基,进而可以与含硫有机物生成  $\text{H}_2\text{S}$ .这一过程可以被用于改性硫化纳米零价铁的制备.另外,微波辅助也可用于机械球磨过程,通过微波和球磨的协同作用,在碰撞和剥落过程中不断产生大量高活性的 nZVI;在微波和研磨的耦合效应中产生的·OH 自由基和  $\text{H}^+$  也提高了反应速率<sup>[10]</sup>.除上述方法外,Wang<sup>[40]</sup>使用带有不锈钢丝网填料(孔隙率为 0.85,表面积为  $860\text{m}^2/\text{m}^3$ )的旋转填充床反应器连续制备平均尺寸为 14nm 的 nZVI 颗粒.采用辅助方法的优点是可以得到性能更加优良的改性 nZVI 材料,但在研究中并未发现现场地制备的 nZVI 采用辅助方法.这可能是由于辅

助方法对性能提升并不符合经济效益.

## 2 纳米零价铁的常见改性方法

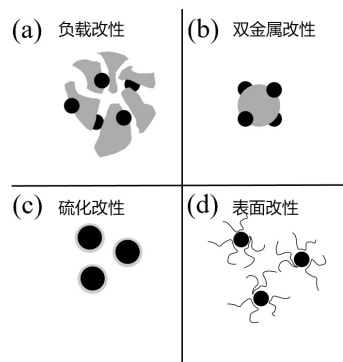


图 1 nZVI 常见改性方式示意

Fig.1 Schematic diagram of common modification modalities for nZVI

尽管纳米零价铁被认为是有效的污染物去除材料,但 nZVI 颗粒由于其磁性而迅速聚集,这导致它在水处理中的有效性降低.为了克服 nZVI 的缺点,对 nZVI 进行改性被视为一种可行的方法.而改性效果的评估也多是在理想条件下,借助去除率展示,不符合应用实际的.因为去除率不仅受材料本身影响,也受材料投加量等影响.这必然造成去除污染物成本提高,而实际应用 nZVI 时有必要考虑经济效益.Liu 等<sup>[41]</sup>提出了基于经济效益的电子效率,将其定义为特定时间内还原过程利用的电子相对于 nZVI 提供电子的百分比.显然,这种评估方式的优点是优化成本,充分利用电子;缺点是不能反应污染物去除速率.Zhou 等<sup>[42]</sup>综述了提高 nZVI 电子选择性的方式,论证了这种经济效益的评估重要性,但表示仍然需要更加经济和快速的评估方式.而本文发现,在大多数关于纳米零价铁的研究中,针对材料改性的评价大多只是基于不同物理化学条件下反应性、稳定性或毒性的探究.而这种分离式的研究方式可能会造成改性材料评价的分歧.例如,Duan 等<sup>[43]</sup>发现腐殖酸会通过空间位阻效应阻碍表面改性 nZVI 与污染物接触而降低反应性;Hou 等<sup>[44]</sup>的研究表明腐殖酸的存在提高了表面改性 nZVI 的稳定性.此外,单一影响因素的反应性探究仍是大多数研究的主要内容,而单因素的探究代表性差,难以接合 nZVI 的实际应用.如 Jung 等<sup>[45]</sup>的研究表明,在腐殖酸存在时, $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  对表面改性的 nZVI 的稳定性没有显著影响.而 Wu

等<sup>[46]</sup>发现  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  的存在对 nZVI 的稳定性无明显影响,但其与腐殖酸形成的络合物会增强 nZVI 的团聚.因此,新的评估方式还应对改性纳米零价铁进行多方面(反应性、稳定性、迁移性、毒性)和多因素的评价.

## 2.1 负载改性

负载改性是将 nZVI 均匀分散地负载到材料表面,以减少 nZVI 的团聚,如图 1(a)所示.负载改性最主要的作用,一是抑制纳米颗粒的团聚现象,二是提高了改性材料的比表面积.具有吸附性能的载体材料通过吸附污染物,加快污染物跟 nZVI 的接触过程,促进了污染物的降解.负载改性的 nZVI 多采用液相还原法进行制备.前文提到碳热还原法也可制备负载型的 nZVI 材料,不同碳材料通过碳热还原制备的复合材料见表 2.通过不同碳材料制备的负载 nZVI 粒径尺寸皆比较优良.负载改性选择的材料一般具有高表面积、多孔结构的特点,如粘土类、高表面积的碳材料等.粘土中的 2:1 型由于晶格取代带负电,

因此容易悬浮在水中并吸附阳离子物种,同时具有较高的比表面积、良好的热稳定性和可接受的机械强度的特点<sup>[47]</sup>.但纯粘土矿物对水相微污染物的修复效率不高.脱吸附也会产生二次污染,吸附后粘土难以从溶液中分离和回收,降低了其在工业废水处理中的使用量<sup>[48]</sup>.改性常见的粘土材料有高岭石、蒙脱石、膨润土等.碳类材料的显著优点是比表面积大,孔隙率高,具有良好的吸附性能.为了进一步抑制材料聚集,表面活性剂和聚合物可用于生成 nZVI 空间稳定的悬浮液,提升负载改性材料的分散性能<sup>[49]</sup>.例如 Zhang 等<sup>[50]</sup>用羧甲基纤维素稳定新型生物碳负载的 nZVI 去除水中  $\text{Cr(IV)}$ ,在最优条件下的吸附量为  $132.8\text{mg/g}$ ,相比同类材料,吸附量有了显著提升.然而,商用活性炭价格昂贵,相比之下,利用农业废弃物如秸秆、谷壳、水果等生产活性炭是一个不错的选择<sup>[51]</sup>.负载改性因负载材料提供较大的表面积几乎可以和其它任何改性方式结合,是发展多功能纳米零价铁材料的重要手段.

表 2 碳热还原法制备的 nZVI

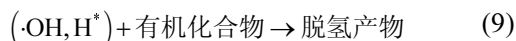
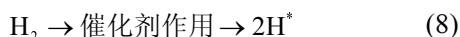
Table 2 nZVI prepared by carbon thermal reduction

| 采用的碳材料 | 负载后粒径(nm) | nZVI 形态                       | 表面积( $\text{m}^2/\text{g}$ )       | 文献   |
|--------|-----------|-------------------------------|------------------------------------|------|
| 木质素粉末  | 12~63     | 出现球状或椭球状纳米颗粒,材料表面变得粗糙         | 处理温度 $900^\circ\text{C}$ 时为 433    | [37] |
| 稻壳     | 约 100     | 形状良好                          | 处理温度 $800^\circ\text{C}$ 时为 256    | [38] |
| 有序介孔碳  | 20~30     | nZVI 均匀分布在有序介孔碳上,并且观察到有序的中孔结构 | 处理温度 $900^\circ\text{C}$ 时为 715.16 | [39] |
| 铁基有机框架 | 2~20      | 复合材料成片状,nZVI 分布在碳载体中,负载率高     | 处理温度 $800^\circ\text{C}$ 为 423     | [52] |

## 2.2 双金属改性

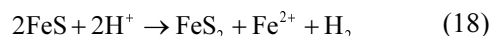
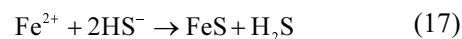
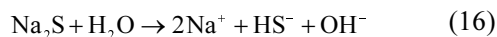
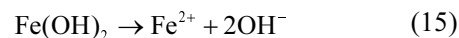
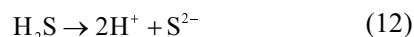
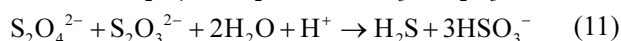
双金属改性是将 nZVI 和另一种金属结合,增强反应活性的改性方式,因此常用于需要脱氢的污染物,但第二种金属可能产生的环境问题不可忽略,如图 1(b).其原理是第二种金属与 nZVI 结合,形成原电池,可以增强反应性,加速电子转移<sup>[12]</sup>.金属催化作用是将分子氢分解成原子氢,成为一种强大的还原剂,见式(8)~(9)<sup>[53]</sup>.常用于双金属改性的金属有钯(Pd)、铂(Pt)、镍(Ni)、铜(Cu)、银(Ag).其中钯表现出极高的脱氯效率,几乎所有的研究都表明钯是提高 nZVI 反应活性最有效的催化剂<sup>[54]</sup>,但由于钯成本较高,应用受到限制<sup>[55]</sup>.研究表明,钯铁系统中铁和脱氯副产物(如氯乙烯、二氯乙烯)的浓度比铁系统低一个数量级<sup>[56]</sup>.He 等<sup>[57]</sup>发现  $\text{Fe/Pd}$ 、硫化改性 nZVI、 $\text{Fe/Ni}$ 、 $\text{Fe/Cu}$  和  $\text{Fe/Ag}$  对三氯乙烯的表面积归一化还原率

分别为 nZVI 的约 6800、190、130、20 和 8 倍.双金属 nZVI/Pd 和 nZVI/Ni 对二氯乙烯、三氯乙烯和四氯乙烯的降解效果优于加入 Ag 或 Cu 的 nZVI.但 nZVI/Pd 纳米粒子表面能高,导致严重的聚集,可能导致反应性降低,导致耐久性和机械强度降低<sup>[58]</sup>.因此可以采用其它改性方式,开发多功能的复合材料.例如,可以利用多孔材料作为机械支撑进行负载改性,提高双金属在水中的稳定性.Venkateshaiah 等<sup>[59]</sup>发现,在合成地下水和真实地下水条件下,相比于钯改性,镍参杂的 nZVI 同样可以完全降解二氯乙烷、三氯乙烯和四氯乙烯(99.9%).然而,镍铁双金属纳米颗粒仍然容易受到氧化失效和聚集等缺陷的影响<sup>[60]</sup>.此外,镍和银具有一定的毒性,而铂作为一种掺杂合成贵金属,同样应用受限,相比之下,铜的成本相对较低,毒性也较低<sup>[61]</sup>.



### 2.3 硫化改性

硫化纳米零价铁(S-nZVI)比 nZVI 具有更大的比表面积和更强的还原能力,其在污染物修复中的潜在作用引起了广泛关注,且生成的硫化铁可作为电子转移介质,可有效地将电子从 nZVI 核心转移到其表面的目标污染物<sup>[62]</sup>,如图 1(c).需要补充说明的是 S-nZVI 的外壳并不是单一的硫化铁,而是由复杂的硫化物构成,正是这些硫化物改善了 nZVI 的疏水性能、电子转移性能.此外,S-nZVI 在一定程度上抑制了铁的析氢速率,提高矿化程度和去除效率,表现出良好的耐盐性<sup>[63]</sup>.Su 等<sup>[64]</sup>发现老化对 S-nZVI 的去除能力没有负面影响,氧破坏了 S-nZVI 的结构,将镉的去除能力从 85mg/g 提高到约 120mg/g.但硫化改性会使 nZVI 对 pH 值的变化更加敏感.S-nZVI 因其独特优势,已经成为 nZVI 改性的热点方向,在制备、改性、场地研究、反应性、电子选择性、毒性方面都有较多研究;而其它改性方式一般只集中在其中的几个方面.到目前为止,已经开发了两种用于 nZVI 硫化的方法,分别是一步法:NaBH<sub>4</sub> 和 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 加入到铁溶液中,见式(10)~(13).二步法:先通过 NaBH<sub>4</sub> 合成 nZVI,然后加入 Na<sub>2</sub>S,见式(14)~(18)<sup>[65]</sup>.一步法制备 S-nZVI 的实际硫含量和疏水性均显著高于两步法 S-nZVI,具有更明显的选择性.而两步法,不论是提高硫投加量还是延长硫化时间,只能十分有限地提高实际硫含量<sup>[66]</sup>.研究表明,采用不同的铁和硫试剂,可以显著影响所合成的 S-nZVI 材料的理化性质、反应活性和选择性<sup>[67]</sup>.除此之外,Zhan 等<sup>[68]</sup>通过生物沉淀方法,使硫酸盐还原菌在 nZVI 表面原位生成二硫化亚铁,制备出了沉降性能良好的硫化纳米颗粒,避免了有害化学硫试剂的使用.硫化纳米铁的寿命在很大程度上取决于硫化铁的结构和均匀性.外壳有效地将电子从核心转移到其表面以减少污染物,同时保护核心免受缺氧腐蚀<sup>[69]</sup>.重金属离子与 nZVI 的反应是还原作用或表面络合反应,取决于它们的电极电位,而重金属与 S-nZVI 的反应机理是硫化物形成或表面络合,硫在反应过程中也被氧化为 S<sup>0</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup><sup>[70]</sup>.



### 2.4 表面改性

表面改性是在水介质中分散和迁移 nZVI 的有效方法,这是由于表面改性试剂提供的涂层分子通过空间位阻效应降低了纳米颗粒间的作用力,提高了 nZVI 的稳定性,如图 1(d)所示.表面活性剂溶液存在临界胶束浓度,此时胶体质点和离子存在平衡,超过此浓度,溶液的表面张力和界面张力等性质显著变化.因此制备表面改性 nZVI 时,表面活性剂的浓度是重要影响因素.nZVI 表面的电荷在涂层改性后发生变化,会减少静电吸引和聚集<sup>[71]</sup>.在较低表面活性剂浓度下,表面涂层一方面通过提供更多的可用表面位置来降低污染物浓度,另一方面却占据了反应位点,并通过静电或空间斥力抑制了污染物从水到颗粒表面的传质<sup>[72]</sup>.表面改性的缺点不仅表现在堵塞活性位点,也包括减少扩散通道、抑制 nZVI 向污染物的电子转移、清除活性自由基以及污染物向表面活性剂的分配<sup>[15]</sup>.Wan 等<sup>[73]</sup>对 SiO<sub>2</sub> 包覆 nZVI 去除二四二氯酚的中间产物进行研究,表明了 SiO<sub>2</sub> 包覆 nZVI 和未包覆 nZVI 对二四二氯酚的去除表现出相同的降解路径,但传质模式不同.亲水二氧化硅涂层强烈吸附 Fe<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup>,减缓其从内表面到外表面的迁移,延迟氧化铁的形成速度,提高纳米颗粒钝化.在腐殖酸存在时,表面稳定剂和腐殖酸之间的相互作用对 nZVI 的稳定性有很大影响.Dong 等<sup>[74]</sup>研究发现腐殖酸通过与表面稳定剂(吐温-20 或淀粉)发生作用作为颗粒之间的连接,导致 nZVI 显著的聚集和沉降.

## 3 纳米零价铁的作用机理

nZVI 目前的应用大多基于 nZVI 强还原性和较大的表面积的特性.强还原性是因其电极电位为 -0.44V,可以还原电极电位更高的物质.nZVI 已被证实能够有效地转化多种环境污染物,包括含氯有机物、偶氮染料、磷酸盐、硝酸盐、重金属<sup>[75]</sup>,反应过

程中产生的氢氧化物,毒性更低,也是良好的絮凝剂<sup>[76]</sup>.本节将根据污染物类别,具体阐述 nZVI 的作用机理,同时说明高级氧化中 nZVI 催化产生自由基的机理.

3.1 nZVI 去除污染物机理

重金属难以生物降解,且多以阳离子形式存在,而六价铬以阴离子形态存在水体中.nZVI 由于核壳结构的存在表面带正电,更容易吸附阴离子. nZVI 对金属元素的去除机理包括还原、氧化、吸附、沉淀以及共沉淀,见式(19)~(23)<sup>[5]</sup>.去除过程不是单一的反应,而是以上不同机理的组合,并且不具有同时性.表3展示了nZVI对常见金属元素机理作用的不同点.

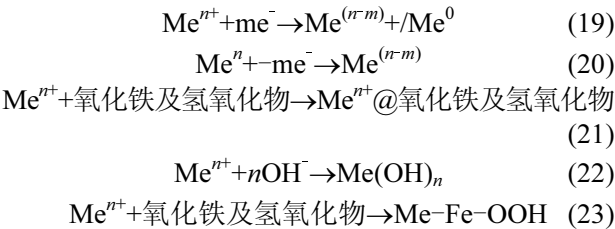


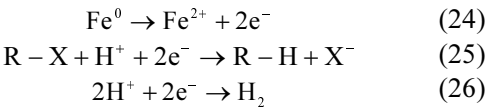
表3 常见金属元素的去除机理<sup>[79]</sup>  
Table 3 Removal mechanisms of common metallic elements

| 机理  | Cr | As | Cu | Se | Co | Hg | U | Cd |
|-----|----|----|----|----|----|----|---|----|
| 还原  | √  | √  | √  | √  | √  | √  | √ |    |
| 氧化  |    | √  |    | √  |    |    | √ |    |
| 吸附  | √  | √  |    | √  | √  |    | √ | √  |
| 沉淀  |    |    | √  |    | √  |    |   | √  |
| 共沉淀 | √  | √  |    | √  |    |    |   |    |

nZVI 最主要的作用机理是还原性,其中 nZVI 的氧化物外壳作为电子通道,将电子转移到铁核,实现电子交换.核壳结构还提供了活性位点,通过静电吸附或络合吸附污染物.但由于nZVI强还原性,总是不可避免地发生副反应,如式(6),这会竞争 nZVI 的活性位点.除核壳结构提供的活性位点,S-nZVI 的硫化物外壳,提供了带活性位点的羟基,不同改性材料也存在如羟基、羧基、磷酸基等官能团提供更多活性位点<sup>[77]</sup>.而且沉淀、共沉淀作用形成的沉淀物可以一定程度上起到吸附的作用,并且铁的氧化物具有铁磁性,与铁同样易于处理后的分离,降低环境风险.当下已经开展了大量关于nZVI机理的定性研究,但缺乏对不同作用机理的定量研究.对于某种污染物各个机理的重要性往往需要实验与表征相结合才能得出结论.例如nZVI在去除六价铬时,共沉淀发

挥的作用强于吸附作用,这可能是因为铁铬形成的羟基壳足够稳定,能负担多物种同时共沉淀<sup>[78]</sup>.

nZVI 对于卤代有机物的去除主要依靠提供电子,置换卤族元素,见式(24)~(26)<sup>[80]</sup>.具体可分为3步:首先有机化合物和 nZVI 结合形成复合物;其次电子从 nZVI 转移到卤代有机物;最终反应并释放还原产物<sup>[81]</sup>.反应或腐蚀产生的 Fe<sup>2+</sup>,被氧化成 Fe(OH)<sub>3</sub>,随后经磷石英、针铁矿和磁铁矿等形态形成了铁氢化物<sup>[82]</sup>.



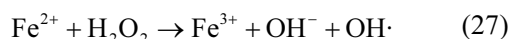
水中的硝酸盐、磷酸盐、溴酸盐等水中阴离子也可被 nZVI 去除,但机理并不相同,区别见表4.nZVI 的活性位点首先吸附氢离子,表现出正电荷,其次活性位点与水体的阴离子结合<sup>[83]</sup>.发生还原作用后,溴酸盐和高氯酸盐被 nZVI 还原成 Br<sup>-</sup>和 Cl<sup>-</sup>,而 nZVI 对硝酸盐的还原作用,能将硝酸盐还原为 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.虽然水中的阴离子一般不是水中的主要污染物,但它们的存在会阻碍nZVI还原其它污染物,降低 nZVI 的效率.需要补充的是,当今机理的论证,更多的根据反应产物推导反应途径,而缺少对反应过程的正向论证.这种情况就使得反应过程中多种途径不能得到量化,难以确定主要降解途径.为了更好地理解反应机理,许多研究通常采用反应动力学和吸附等温线的方式描述反应过程,但这些模型比较简单不能表明各自机理发挥的作用.值得注意的是,在一些论文中根据 Eley-Rideal 机理建立了模型,模拟污染物去除过程和去除率,并且可以量化不同反应机理的占比<sup>[83-84]</sup>.这显然提供了一种 nZVI 机理探究思路,可通过建模的方式提供反应方程式,根据实验结果确定方程式的参数,量化吸附和降解过程,并最终通过 nZVI 固体等不参与模型中变化计算的数据论证机理.

表4 常见阴离子去除机理<sup>[85-88]</sup>  
Table 4 Removal mechanisms of common metallic anions

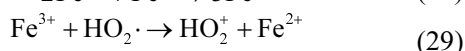
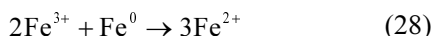
| 机理  | 硝酸盐 | 磷酸盐 | 溴酸盐 | 高氯酸盐 |
|-----|-----|-----|-----|------|
| 还原  | √   |     | √   | √    |
| 吸附  | √   | √   | √   | √    |
| 沉淀  |     | √   |     |      |
| 共沉淀 |     | √   |     | √    |

### 3.2 nZVI 催化机理

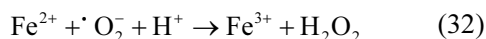
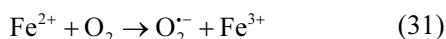
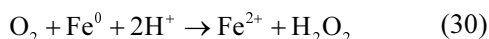
高级氧化技术可产生强氧化能力的自由基,能有效去除醇、酚等多种有机物,可以分为光催化、声催化、化学氧化等多种方法.nZVI 与微尺度的其它铁材料相比,具有更高的反应速率,因此可作为非均相环境修复的有效催化剂.例如,nZVI 可用于催化  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,产生羟基自由基,见式(27).



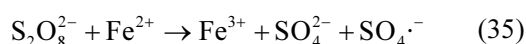
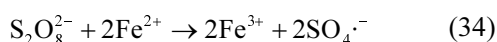
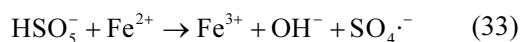
反应产生的  $\text{Fe}^{3+}$  再与 nZVI 反应或与超氧化氢反应,生成  $\text{Fe}^{2+}$ ,见式(28)~(29).但反应(29)过程缓慢,若不使用 nZVI,整个催化体系会积累  $\text{Fe}^{3+}$ ,进而使得反应系统的 pH 敏感性提升.综上,nZVI 在产生强氧化自由基的过程中主要起到两个作用,一是与水反应提供参与反应的  $\text{Fe}^{2+}$ ,二是快速还原反应后的  $\text{Fe}^{3+}$  为  $\text{Fe}^{2+}$ .并且反应结束后,nZVI 可利用磁性从水中分离回收,二次利用,这是均相催化体系所不具备的.



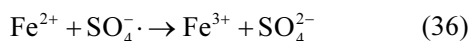
需要注意的是,nZVI 活化溶解氧和钝化层中  $\text{Fe}^{2+}$  活化分子氧都可以产生  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,使单独的 nZVI 材料也具有弱氧化性,见式(30)~(32)<sup>[89]</sup>.



一硫酸盐(PMS)和过二硫酸盐(PDS)在常温下结构稳定,难以发生分解反应.而 nZVI 可催化这两种过硫酸盐产生硫酸根自由基,见式(33)~(35)<sup>[90-91]</sup>.通过这些反应式可以看出,nZVI 的作用同样是产生  $\text{Fe}^{2+}$  参与反应,生成具有强氧化性的自由基,达到去除污染物的目的.



此外,过多的 nZVI 产生的  $\text{Fe}^{2+}$  会与硫酸盐自由基反应而抑制对污染物的处理效果,如下式(36)<sup>[92]</sup>,因此有必要选择合适的 nZVI 用量,提高污染物去除效率.



本文在梳理催化机理相关资料时,发现与 nZVI 的去除机理相比,采用模型分析催化效果的研究较少.一方面可能是因为催化机理中 nZVI 的催化作用

存在副反应较多(如式(6)和(30)),另一方面自由基难以在模型中表述.

### 4 纳米零价铁的实地研究

纳米零价铁已应用于可渗透反应墙,如 Eijamal 等<sup>[93]</sup>将双金属改性的 nZVI 作为填充材料,除磷性能比 nZVI 提高了 2.2 倍.nZVI 颗粒尺寸小,比含水层孔隙小得多,可以分散在含水泥浆中,也能直接注入底土中<sup>[94]</sup>,而不是作为可渗透反应墙的填充介质.如今大多数的 nZVI 研究都是基于实验室内短时间的单因素实验,改性材料去除有机污染物也存在成本高昂等问题<sup>[95]</sup>.这种研究系统远离实际的环境水域,会导致对 nZVI 去除性能的高估<sup>[96]</sup>.而阐述不同影响因素之间的作用也具有重要意义.其中响应面法(RSM)是一种科学、实用的实验设计方法,可以避免传统方法的不足<sup>[97]</sup>;另一方面,开展场地研究是长时间评估 nZVI 能力的最有效手段.

nZVI 也已经开展了多项实地研究.主要可分为污染物去除和 nZVI 在地下水的迁移两类.表 5 展示了不同 nZVI 的实地应用研究.由表 5 可知,不同改性已应用于实地研究,但仍有差别.台湾地区的采用的钯金属改性,15d 左右对氯乙烯的去除率就达到很高的水平(约 90%);而采用生物炭负载的 nZVI 和聚丙烯酸表面改性的 nZVI,在约 40d 实现了同样比例的卤代污染物的去除.可见,无论是实验室内研究和实地研究,双金属改性是快速去除污染物的方式.需要注意的是,去除效率的研究不能排除场地因素的影响,这也是实地研究与实验室内研究的区别.在实验室中常用的负载改性,实地应用中占比很少,这很可能是因为受限于负载材料的流动性.而针对 nZVI 迁移性和流动性的研究,集中在硫化改性和表面改性,这要归因于改性的纳米零价铁具有良好的分散性,并能在地下水介质中迁移.所以场地的改性方式的选择要根据场地实际情况而定.

如图 2 所示,nZVI 悬浮液通过重力注入或者压力注入等方式进入注入井.注入井中可采用隔断器控制悬浮液的注入范围.nZVI 在地下水中经过一断时间的迁移可以在监测井中检测到.因此,想要测定 nZVI 迁移能力在地下水中的各向异性,有必要在注入井的周围布置监测井.根据本文研究总结,监测井的布置距离一般不超过 5m.正如表 5 总结,几

项 nZVI 的迁移研究,其在地下水中的移动距离都被控制在 3m 内.除了测定 nZVI 以外,在注入井添加荧光素后,取样器通过泵在监测井自动取样,完成示踪试验,可以获取本区域的含水层的水动力特性.在一些研究中,也会在注入井和监测井之间布置观察井,主要目的是为了提取岩心数据,分析含水层地质条件<sup>[98]</sup>.

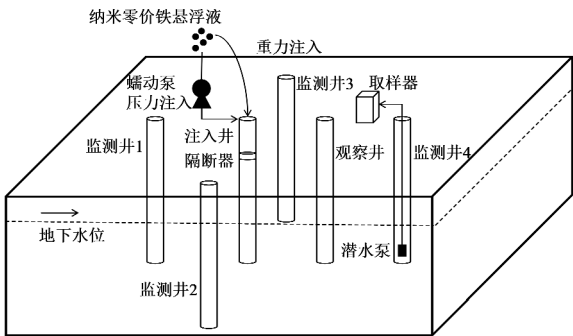


图2 nZVI 实地应用的现场布置示意  
Fig.2 Schematic diagram of the layout of nZVI's field application

场地研究需要考虑更多因素,如 nZVI 注入井和

指标监测井的布置,注入井和监测井的距离等,都影响着污染物浓度的测定和 nZVI 在地下水中迁移距离的监测.合适的布置不仅能精准评价 nZVI 的迁移性和稳定性,也能详细描述出 nZVI 长时间的浓度变化和形态转变.nZVI 的使用也要考虑地质条件,在密集的地质地层中使用 nZVI 进行修复的效率较低<sup>[99]</sup>.此外,nZVI 的注射方式也是影响 nZVI 迁移的重要因素.例如在沙箱实验中,首次注入改性的 nZVI 可以帮助后续注入的 nZVI 输运,提高了 nZVI 总的迁移性,但羽流扩散较小<sup>[100]</sup>.对此, Asad 等<sup>[101]</sup>通过 COMSOL 模拟 nZVI 在多孔介质中的输运,他们认为注入速率可以改变井场周围的地下水速度进而影响 nZVI 的运动,而地下水流速和水力梯度在统计上没有显著改变,不会对 nZVI 的迁移产生较大影响.由此可见,对于场地研究采用试验和模型相结合的手段,可以更好地探究不同影响因素对 nZVI 的运作模式.但据研究,采用二维数值模型分析纳米颗粒迁移的不多.这可能是因为开展场地研究难度大,运行周期长,并且在 nZVI 迁移过程中影响因素众多,难以准确提供长期稳定的运行参数.

表 5 nZVI 的实地研究汇总  
Table 5 Field research on nZVI

| 研究类型          | 地点                                      | 布置形式                                        | 污染物<br>(浓度)                    | nZVI<br>改性 | nZVI<br>(nm) | 投加量<br>(kg)  | 注入<br>方式 | 结果                                                  | 文献    |
|---------------|-----------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------|------------|--------------|--------------|----------|-----------------------------------------------------|-------|
| 污染物去除         | 韩国原州市乌山工业区的西南                           | 监测井分布在一口注入井的 2.4m 的圆上                       | 三氯乙烯(1.92~38.2mg/L)            | 聚丙烯酸表面改性   |              | 30           | 重力注入     | 三氯乙烯浓度降低了 95.7%.<br>对现场产生的氯化物的监测表明,总共处理了 2214g 三氯乙烯 | [102] |
| 污染物去除         | 台湾高雄的一个活跃的工业联合体中 200m <sup>2</sup> 的试验田 | 4 口多层监测井距离注入井约 1,2,3,5m                     | 氯乙烯(620~4562mg/L)              | 双金属钯化改性    | 80~120       | 60           | 重力注入     | 对氯乙烯的降解效率为 50~99%                                   | [103] |
| 污染物去除         | 华北平原的旧军用车辆维修场地                          |                                             | 三氯乙烯和三氯甲烷 (0.5μg/L~21,200μg/L) | 生物炭负载改性    |              | 200(不含生物炭重量) | 压力注入     | 生物炭-nZVI 混合物在较长时间内促进了对氯代烃的去除.试验区污染物浓度下降 90%以上       | [104] |
| 污染物去除         | 某家印刷电路板制造厂                              | 一个 160m <sup>3</sup> nZVI 反应器,一个澄清池和一个混凝沉淀池 | 含铜废水 (70mg/L)                  | 无,现场制备     | 50~150       | 55           | 重力注入     | 二价铜去除率达到 96%以上 (343mg/g)                            | [105] |
| 污染物去除、nZVI 迁移 | 加拿大安大略省伦敦的一个前军事车辆组装设施                   | 2 口监测井分别分布在距离注入井 0.8,2.4m 的位置               | 三氯乙烯                           | 无          | <200         |              | 重力注入     | 注入流体从注入井至少移动了 0.8m.处理区域的三氯乙烯浓度下降了 99%以上             | [106] |
| nZVI 迁移       | 韩国原州市乌山工业区的西南                           | 监测井分布在注入井的 2.4m 的圆上                         | 无                              | 聚丙烯酸表面改性   | 90~500       | 30.75        | 重力压力     | 多数 nZVI 粒子停留在注入井的 2m 范围内,最远监测井 4d 达到 nZVI 浓度最大值     | [107] |

续表 5

| 研究类型    | 地点                                                          | 布置形式 | 污染物(浓度) | nZVI 改性         | nZVI (nm) | 投加量 (kg) | 注入方式 | 结果                                                           | 文献    |
|---------|-------------------------------------------------------------|------|---------|-----------------|-----------|----------|------|--------------------------------------------------------------|-------|
| nZVI 迁移 | 安大略省萨尼亚 8 口监测井分布一个与废弃的氯在中心一口注水化溶剂生产设施井 0.91~2.70m 相邻的地点东西两侧 |      | 无       | 硫化改性、羧甲基纤维素表面改性 | 86.0±12   |          | 重力注入 | 研究区域内实现了良好的水平和垂直分布,在注入井的下游和上游都有多口监测井进行检测.移动距离从 0.9m 到至少 2.7m | [108] |
| nZVI 迁移 | 安大略省萨尼亚 监测井位于注水的一个被污染的井 2m 范围内的沙质地下区域 不同位置                  |      | 无       | 羧甲基纤维素钠表面改性     |           |          | 压力注入 | CMC 聚合物存在的情况下,合成的 nZVI 在现场范围内具有一定的流动性,至少可以移动 1m              | [109] |

实际场地中,由于 nZVI 表面能高、磁性相互作用的缺点,其在反应过程中容易快速聚集,导致原位修复效率低,制约原位修复效果<sup>[78]</sup>.因此避免 nZVI 在场地团聚是实地研究的重点.此外容易氧化和钝化的问题也缩短 nZVI 寿命,抑制了 nZVI 的现场应用<sup>[37]</sup>.这也证实了改性在实际应用中存在必要性.除了上述问题,在修复地下水污染过程中形成的 nZVI 杂化物几乎不可能去除,改性材料同样会留在水中长期影响地下水环境.而 nZVI 原位修复的长期成功往往依赖于短期非生物脱氯后的生物转化,必须注意不能抑制健康微生物群落的生长<sup>[100]</sup>.因此,对于任何基于 nZVI 的地下水修复项目,根据场地情况针对性的改性 nZVI 是场地污染物去除的关键,而调查 nZVI 的毒性和转化途径是降低 nZVI 使用风险的关键.

5 纳米零价铁的致毒机制

纳米颗粒可以通过多种方式进入人体,如空气传播或水体传播等.现在普遍认为氧化应激是 nZVI 的主要致毒机制,主要包含两方面,见图 3;一方面来自胞外 nZVI 产生的活性氧类(ROS)进入胞内<sup>[110]</sup>,而 ROS 的存在会造成蛋白质、核酸的损失;另一方面,nZVI 可以通过吸附性能物理损伤改变细胞膜的通透性,导致胞外环境中的 Fe<sup>2+</sup>大量跨膜扩散进入胞内<sup>[111]</sup>.并且,这种情况下在无氧条件下更加严重,这是因为无氧条件下 nZVI 不易腐蚀,加速了对细胞膜的损伤<sup>[112]</sup>.一旦 Fe<sup>2+</sup>进入细胞后,可以与线粒体发生反应,再次生成活性氧物种.除此之外,Lin 等<sup>[113]</sup>还发现,高剂量的 nZVI 可以附着在细菌表面,直接干扰各项生理活动.针对这种因 nZVI 剂量而产生的不同效果,Jiang 等<sup>[114]</sup>证明了 nZVI 浓度效应的重要性.通过研究好氧条件下不同剂量 nZVI 对副球菌菌株还

原硝酸盐的影响,发现生物硝酸盐处理中,使用低浓度 nZVI(50~500mg/L)作为电子源可能会加速硝酸盐还原;而高浓度 nZVI(1000mg/L)抑制了硝酸盐的生物还原作用.这是因为过量摄入 Fe<sup>2+</sup>,会对细胞造成氧化性的损伤.综上可以推断出,纳米颗粒的剂量使用和团聚情况是影响其毒性的最关键因素,这不仅是因为纳米颗粒尺寸的增大会导致其生物利用度降低,也因为纳米颗粒的独特性质.此外,陆贤等<sup>[115]</sup>证明了 nZVI 的作用时间也是其毒性影响的关键因素.nZVI 浓度为 5000mg/L 时,12h 后对耐四环素菌的抑制率为 80%;而反应时间为 48h,nZVI 对耐四环素菌具有促进作用.针对可能产生的毒性,本文整理了 nZVI 对不同生物的毒性研究情况,见表 6.从中可以看出,nZVI 会导致人的淋巴细胞中线粒体功能障碍,这与上面 Fe<sup>2+</sup>与线粒体反应的情况相吻合.与对细胞影响不同的是,nZVI 对于生物体的影响过程复杂,只能通过存活率、发芽率等指标反应,并且实验周期并不长,最高为 48h,这难以反映 nZVI 长期毒性.而开展场地研究中的 nZVI 处理地下水时间可达半年以上,这就大大提高了应用风险.针对这种情况,应该开展更长时间的毒性实验观察.此外,生物群包括了不同生物以及不同发育阶段的生物体,而毒理研究往往集中于某个阶段的生物,探究 nZVI 对同一生物不同发育阶段的影响,也是 nZVI 未来大规模应用要面临的重要课题,我们希望以后的毒理作用研究可以从此着手,例如在 nZVI 存在时,开展对水蚤卵孵化成功率以及孵化后成活率研究.

对于研究 nZVI 生态安全性时,改性也是消除其潜在生物毒性的重要研究内容.研究发现可以通过不同方式,降低 nZVI 的毒性,进一步增加 nZVI 的环境友好性.如表面改性通过减少沉降来降低 nZVI 的

毒性,从而限制颗粒接触细胞<sup>[116]</sup>.相比之下,双金属改性会促进 nZVI 产生活性氧类,从而增加 nZVI 对细胞的毒性.硫化改性由于 Fe<sup>0</sup> 含量较低,以及硫酸盐和氧化铁沉积在颗粒表面,产生的毒性低于 nZVI,在实际环境中的应用风险很小,并且随着时间的推移,毒性潜力会降低<sup>[117]</sup>.影响 nZVI 的改性方式也多是实地研究中采用的方式,固集中考察某种改性方式的实地情况和毒理性质是必要的.比如,上文提到硫化改性具有良好的迁移性并且毒性低,且其本身选择性强,抗腐蚀性好,那么硫化纳米零价铁很可能继续在未来很长一段时间成为研究热点.

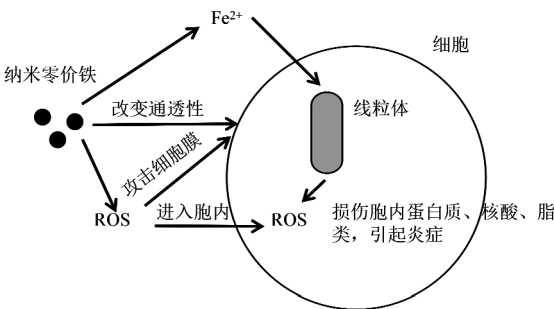


图3 nZVI 对细胞的致毒机制  
Fig.3 Pathogenic mechanism of nZVI to cells

除了改性对毒性影响外,水中的胞外聚合物,既促进了 nZVI 形成毒性较小的铁(氢)氧化物物种,又抑制 nZVI 氧化产生活性氧类,也能实现 nZVI 的毒性减弱<sup>[118]</sup>.而水中的钙离子具有双重性,一方面可以促进 nZVI 的团聚和沉积,降低其毒性<sup>[119]</sup>;另一方面,钙离子的存在会促进 nZVI 附着在细菌表面,对细胞产生毒性<sup>[120]</sup>.对此,Cheng 等<sup>[117]</sup>通过添加不同离子监测硫化纳米零价铁对大肠杆菌的灭活作用,发现典型地下水成分(Ca<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、腐殖酸)的存在可以不同程度地降低纳米颗粒的毒性作用,并具有浓度依赖性.此外,存在于生物组织内的许多不同蛋白质可在 nZVI 周围形成蛋白冠,阻止其向细胞内转移<sup>[121]</sup>.综上,nZVI 的毒性,与其本身的浓度和所处的环境密切相关,同时也与生物本身相关,这就提高了 nZVI 毒性机理研究的难度.而且毒理研究内容多基于实验室条件,实际场地的环境背景值更加复杂,实验室内的研究可能不适用于实地研究.因此,未来毒理研究应积极依托真实的地下水环境,但为了避免材料未知的风险,可以在实验室模拟真实地下水条件,考察复杂环境因素下 nZVI 的致毒作用.

表 6 nZVI 对不同生物体的毒性  
Table 6 Toxicity of nZVI to different organisms

| 改性方式                    | 颗粒大小(nm)             | 培养介质          | 检测生物                  | 接触时间           | nZVI 浓度       | 效果                                                             | 分析方法                                              | 文献    |
|-------------------------|----------------------|---------------|-----------------------|----------------|---------------|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-------|
| 商用 nZVI(Toda Kogyo)     | 5~100                | 肉汤培养基         | 大肠杆菌(阴)/枯草杆菌(阳)       | 4h             | 1000mg/L      | 大肠杆菌存活率约 3.7%<br>枯草杆菌存活率约 12.4%                                | 涂布平板法测定细菌浓度                                       | [120] |
| 羧甲基纤维素(CMC)稳定 nZVI      | CMC 改性: (39.8 ± 1.7) | M4 培养基        | 水蚤( <i>D. magna</i> ) | 48h(16:8 的光周期) | 见影响效果         | CMC-nZVI 半数效应浓度为 42.5mg/L 而 TPP-nZVI 半数,效应浓度>100mg/L,且不发生活动抑制  | 蚤类急性活动抑制试验(OECD 202)                              | [122] |
| 四聚磷酸盐(TPP)涂层 nZVI       | TPP 改性:(72.2 ± 2.7)  |               |                       |                |               |                                                                |                                                   |       |
| 羧甲基纤维素(CMC)稳定 nZVI      | 同上                   | 土壤            | 植物拟南芥的种子萌             | 30d(16:8 的光周期) | 500mg/kg      | 使用 CMC nZVI 处理的植株的根长分别减少了约 40%和 69%,同时会抑制植物生长至少 40%.但对发芽率无有害影响 | 根据重量量化处理                                          | [122] |
| nZVI 由印楝提取物合成           | 15                   | RPMI-1640 培养基 | 人的淋巴细胞                | 3h             | 5,10, 20µg/mL | 10ug·mL <sup>-1</sup> 时,毒性最大.细胞显示出最大的膜透性和最低的代谢活性,线粒体存在功能障碍     | 通过台盼蓝染料排斥试验和乳酸脱氢酶漏出率试验评估细胞活力;<br>四唑盐比色法测定线粒体脱氢酶活性 | [123] |
| 老化的商用 nZVI(NANOFER STA) | 70                   | RPMI 1640 培养基 | 蚯蚓体腔细胞                | 24h            | 100mg/L       | nZVI 相比于亚铁和铁离子引起更高的脂质过氧化,却不会显著影响体腔细胞的活力                        | 碘化丙啶染色法鉴定细胞活性<br>丙二醛测定用以量化脂质氧化                    | [124] |

## 6 结论与展望

近年来对 nZVI 进行了大量研究,集中在单因素实验水平,目的是创新 nZVI 改性方式,克服 nZVI 存在的缺点.但改性材料的转化途径和迁移性有待考察,这是限制着 nZVI 场地研究的关键一项.综上,提出以下几点展望:

**6.1** 目前基于实际环境条件,除了考量多种因素的影响,也应注重材料的实用性和经济效益.比如响应面法是考虑多因素的设计实验,但在去除率最大的情形下,并不能反应材料的成本是否合理.虽然已经有了基于电子转移效率的评价,但也需要更加全面和便捷的方法,评价反应性、稳定性、毒性等.并且在使用 nZVI 复合材料时,多是与裸 nZVI 比较,这并不能证明该材料相比于其它改性更加优异.希望有更加全面、量化的方法评选 nZVI 的改性方式,在不造成二次污染的情况下,达到以低成本完成高效去除的目的.另外本文也发现单一的改性方式优缺点很明显,很多研究通过采用多种改性方法结合的方式,提升了改性材料的综合性能.因此,未来改性方式的发展方向可能是通过低成本开发多功能的纳米零价铁复合材料.

**6.2** 明确作用机理是增强 nZVI 应用性的必然要求,实际上阐明 nZVI 去除污染物的机理十分困难.对于 nZVI 的作用机理的探究需要左右论证,而常用的材料表征手段如 X 射线光电子能谱(XPS)只能定量地反应元素的占比情况,难以详细描述污染物或者 nZVI 的转化,而 X 射线吸收精细结构谱(XAFS)虽然可以测定固相中 Fe 的不同形态,但 XAFS 在国内设备平台资源有限.因此,研究可以提出更全面的理论,综合考虑不同机理的占比和互相影响,亦或者有针对性的大量总结整理特定污染物的去除过程,细化反应过程.其次,开展试验可以结合污染物形态选择表征方法并尽可能依托更精细的探测手段.

**6.3** nZVI 的场地研究是 nZVI 走向实际应用的重中之重,尤其当下研究中不仅包括自然环境污染物的去除,也涵盖了工业场地以及独立反应器.这不仅需要改性材料功能和结构适应场地或反应器,更需要确定 nZVI 去除污染物的非环境影响因素,推动 nZVI 走向大规模应用.而同样重要的,是研究 nZVI 在场地中是否有潜在危害.不同改性 nZVI 迁移性不

同,在水体中转化途径复杂,存在多种中间体,且 nZVI 与其它污染物之间也会形成的络合物,这增大了毒理研究难度.除此之外,上文提到,多功能的复合材料将是 nZVI 未来的发展趋势,这种复杂的反应性也进一步增加了研究难度.因此,应将材料的毒性研究作为一种必要的研究内容,或者提供一种能够普遍地、有效地评价材料毒性的方式,避免 nZVI 的潜在毒性限制 nZVI 的应用.另外,毒理研究一定程度上需要与实地研究具有同样的时间跨度,充分评估 nZVI 材料安全性、可靠性.

## 参考文献:

- [1] Wang C M, Baer D R, Thomas L E, et al. Void formation during early stages of passivation: Initial oxidation of iron nanoparticles at room temperature [J]. *Journal of Applied Physics*, 2005,98(9):94308.
- [2] Qian J, Gao X, Pan B. Nanoconfinement-mediated water treatment: from fundamental to application [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020,54(14):8509–8526.
- [3] Lefevre E, Bossa N, Wiesner M R, et al. A review of the environmental implications of in situ remediation by nanoscale zero valent iron (nZVI): Behavior, transport and impacts on microbial communities [J]. *Science of The Total Environmen*, 2016,565:889–901.
- [4] Mukherjee R, Kumar R, Sinha A, et al. A review on synthesis, characterization, and applications of nano zero valent iron (nZVI) for environmental remediation [J]. *Critical reviews in environmental science and technology*, 2016,46(5):443–466.
- [5] Wang P, Fu F, Liu T. A review of the new multifunctional nano zero-valent iron composites for wastewater treatment: Emergence, preparation, optimization and mechanism [J]. *Chemosphere*, 2021,285:131435.
- [6] Stefaniuk M, Oleszczuk P, Ok Y S. Review on nano zerovalent iron (nZVI): from synthesis to environmental applications [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016,287:618–632.
- [7] Chen X, Yao X, Yu C, et al. Hydrodechlorination of polychlorinated biphenyls in contaminated soil from an e-waste recycling area, using nanoscale zerovalent iron and Pd/Fe bimetallic nanoparticles [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014,21(7):5201–5210.
- [8] Jamei M R, Khosravi M R, Anvaripour B. A novel ultrasound assisted method in synthesis of nzvi particles [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2014,21(1):226–233.
- [9] Ribas D, Pešková K, Jubany I, et al. High reactive nano zero-valent iron produced via wet milling through abrasion by alumina [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019,366:235–245.
- [10] Liang Z, Yan Q, Chen D. Degradation of p-nitrophenol by nanoscale zero-valent iron produced by Microwave-Assisted Ball Milling [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2018,144(3):04018003.
- [11] Chen S, Hsu H, Li C. A new method to produce nanoscale iron for nitrate removal [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2004,6(6):639–

- 647.
- [12] Long Y, Liang J, Xue Y. Ultrasound-assisted electrodeposition synthesis of nZVI-Pd/AC toward reductive degradation of methylene blue [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021,28(47): 67098–67107.
- [13] Fazlzadeh M, Rahmani K, Zarei A, et al. A novel green synthesis of zero valent iron nanoparticles (NZVI) using three plant extracts and their efficient application for removal of Cr(VI) from aqueous solutions [J]. *Advanced Powder Technology*, 2017,28(1):122–130.
- [14] Dumitrache F, Morjan I, Alexandrescu R, et al. Nearly monodispersed carbon coated iron nanoparticles for the catalytic growth of nanotubes/nanofibres [J]. *Diamond and Related Materials*, 2004,13(2): 362–370.
- [15] Wang S, Zhao M, Zhou M, et al. Biochar-supported nZVI (nZVI/BC) for contaminant removal from soil and water: A critical review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019,373:820–834.
- [16] Fu R, Zhang X, Xu Z, et al. Fast and highly efficient removal of chromium (VI) using humus-supported nanoscale zero-valent iron: Influencing factors, kinetics and mechanism [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017,174:362–371.
- [17] Fan W, Cheng Y, Yu S, et al. Preparation of wrapped nZVI particles and their application for the degradation of trichloroethylene (TCE) in aqueous solution [J]. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 2015, 5(3):335–343.
- [18] Wang Q, Kanel S R, Park H, et al. Controllable synthesis, characterization, and magnetic properties of nanoscale zerovalent iron with specific high Brunauer-Emmett-Teller surface area [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2009,11(3):749–755.
- [19] Cheng Y, Dong H, Hao T. CaCO<sub>3</sub> coated nanoscale zero-valent iron (nZVI) for the removal of chromium(VI) in aqueous solution [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021,257:117967.
- [20] Azad A, Kesavan S, Al-Batty S. A closed-loop proposal for hydrogen generation using steel waste and a prototype solar concentrator [J]. *International Journal of Energy Research*, 2009,33(5):481–498.
- [21] Visentin C, Trentin A W D S, Braun A B, et al. Lifecycle assessment of environmental and economic impacts of nano-iron synthesis process for application in contaminated site remediation [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019,231:307–319.
- [22] shashanka r s r, uzun o u o, chaira d c d. Synthesis of nano-structured duplex and ferritic stainless steel powders by dry milling and its comparison with wet milling [J]. *archives of metallurgy and materials*, 2020,65(1):5–14.
- [23] Gu Y, Wang B, He F, et al. Mechanochemically sulfidated microscale zero valent iron: pathways, kinetics, mechanism, and efficiency of trichloroethylene dechlorination [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017,51(21):12653–12662.
- [24] Zhang W. Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview [J]. *Journal of nanoparticle research: An Interdisciplinary Forum for Nanoscale Science and Technology*, 2003,5(3):323–332.
- [25] Akhgar B N, Pourghahramani P. Implementation of sonochemical leaching for preparation of nano zero-valent iron (NZVI) from natural pyrite mechanochemically reacted with Al [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2017,164:1–5.
- [26] Ribas D, Cernik M, Martí V, et al. Improvements in nanoscale zero-valent iron production by milling through the addition of alumina [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2016,18(7):1–11.
- [27] 程 荣,王建龙,张伟贤.纳米金属铁降解有机氯化物的研究进展 [J]. *化学进展*, 2006,1:93–99.
- Cheng R, Wang J L, Zhang W X, et al. The research progress on degradation of halogenated organic compounds by Nano Iron [J]. *Progress In Chemistry*, 2006,1:93–99.
- [28] Gu Y, Zhao J, Liu Q, et al. Zero-valent iron (Fe(0)) mediated RAFT miniemulsion polymerization: a facile approach for the fabrication of Fe(0)-encapsulated polymeric nanoparticles [J]. *Polymer Chemistry*, 2014,5(14):4215.
- [29] Huang Y, Yang C, Lang J, et al. Metal nanoparticle harvesting by continuous rotating electrodeposition and separation [J]. *Matter*, 2020,3(4):1294–1307.
- [30] Slijepčević N, Pilipović D T, Kerkez, et al. A cost effective method for immobilization of Cu and Ni polluted river sediment with nZVI synthesized from leaf extract [J]. *Chemosphere*, 2021,263:127816.
- [31] Monga Y, Kumar P, Sharma R K, et al. Sustainable Synthesis of Nanoscale Zerovalent Iron Particles for Environmental Remediation [J]. *ChemSusChem*, 2020,13(13):3288–3305.
- [32] Martins F, Machado S, Albergaria T, et al. LCA applied to nano scale zero valent iron synthesis [J]. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 2017,5(22):707–714.
- [33] Nisticò R, Carlos L. High yield of nano zero-valent iron (nZVI) from carbothermal synthesis using lignin-derived substances from municipal biowaste [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2019,140:239–244.
- [34] Song Y, Wang L, Lv B, et al. Removal of trace Cr(VI) from aqueous solution by porous activated carbon balls supported by nanoscale zero-valent iron composites [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020,27(7):7015–7024.
- [35] Zhang H, Ruan Y, Liang A, et al. Carbothermal reduction for preparing nZVI/BC to extract uranium: Insight into the iron species dependent uranium adsorption behavior [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019,239:117873.
- [36] Hoch L B, Mack E J, Hydutsky B W, et al. Carbothermal synthesis of carbon-supported nanoscale zero-valent iron particles for the Remediation of Hexavalent Chromium [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008,42(7):2600–2605.
- [37] Meng F, Li Z, Lei C, et al. Removal of trichloroethene by iron-based biochar from anaerobic water: key roles of Fe/C ratio and iron carbides [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021,413:127391.
- [38] Liu X, Yang L, Zhao H, et al. Pyrolytic production of zerovalent iron nanoparticles supported on rice husk-derived biochar: simple, in situ synthesis and use for remediation of Cr(VI)-polluted soils [J]. *Science of The Total Environment*, 2020,708:134479.
- [39] Dai Y, Hu Y, Jiang B, et al. Carbothermal synthesis of ordered mesoporous carbon-supported nano zero-valent iron with enhanced stability and activity for hexavalent chromium reduction [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016,309:249–258.
- [40] Wang Z M, Wang D, Zhang L L, et al. Efficient preparation of nanoscale zero-valent iron by high gravity technology for enhanced

- Cr(VI) removal [J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2019,97(S1):1451–1458.
- [41] Liu H, Wang Q, Wang C, et al. Electron efficiency of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013,215:90–95.
- [42] Zhou L, Li Z, Yi Y, et al. Increasing the electron selectivity of nanoscale zero-valent iron in environmental remediation: A review [J]. *Journal of hazardous materials*, 2022,421:126709.
- [43] Duan L, Dai Y, Shi L, et al. Humic acid addition sequence and concentration affect sulfur incorporation, electron transfer, and reactivity of sulfidated nanoscale zero-valent iron [J]. *Chemosphere* 2022,294:133826.
- [44] Hou J, Li Y, Ci H, et al. Influence of aggregation and sedimentation behavior of bare and modified zero-valent-iron nanoparticles on the Cr(VI) removal under various groundwater chemistry conditions [J]. *Chemosphere*, 2022,296:133905.
- [45] Jung B, O'Carroll D, Sleep B. The influence of humic acid and clay content on the transport of polymer-coated iron nanoparticles through sand [J]. *Science of The Total Environment*, 2014,496:155–164.
- [46] Wu Y, Dong H, Tang L, et al. Influence of humic acid and its different molecular weight fractions on sedimentation of nanoscale zero-valent iron [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020,27(3): 2786–2796.
- [47] Ezzatahmadi N, Ayoko G A, Millar G J, et al. Clay-supported nanoscale zero-valent iron composite materials for the remediation of contaminated aqueous solutions: A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017,312:336–350.
- [48] Unuabonah E I, Taubert A. Clay-polymer nanocomposites (CPNs): Adsorbents of the future for water treatment [J]. *Applied Clay Science*, 2014,99:83–92.
- [49] 刘 学,李小燕,陈玉洁,等.石墨负载纳米零价铁去除溶液中 U(VI) [J]. *中国有色金属学报*, 2020,30(8):1967–1973.
- Liu X, Li X Y, Chen X J, et al. Removal of U(VI) in aqueous solution by graphite loading nano-zero-valent iron [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020,30(8):1967–1973.
- [50] Zhang S, Lyu H, Tang J, et al. A novel biochar supported CMC stabilized nano zero-valent iron composite for hexavalent chromium removal from water [J]. *Chemosphere*, 2019,217:686–694.
- [51] Wen R, Tu B, Guo X, et al. An ion release controlled Cr(VI) treatment agent: nano zero-valent iron/carbon/alginate composite gel [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020,146:692–704.
- [52] Wang Z, Yang J, Li Y, et al. In situ carbothermal synthesis of nanoscale zero-valent iron functionalized porous carbon from metal-organic frameworks for efficient detoxification of chromium (VI) [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2018,2018(1): 23–30.
- [53] Tran M L, Nguyen C H, Tran T T V, et al. One-pot synthesis of bimetallic Pt/nZVI nanocomposites for enhanced removal of oxytetracycline: roles of morphology changes and Pt catalysis [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2020,111: 130–140.
- [54] Ryu A, Jeong S, Jang A, et al. Reduction of highly concentrated nitrate using nanoscale zero-valent iron: effects of aggregation and catalyst on reactivity [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011,105(1/2): 128–135.
- [55] Chang C, Lian F, Zhu L. Simultaneous adsorption and degradation of  $\gamma$ -HCH by nZVI/Cu bimetallic nanoparticles with activated carbon support [J]. *Environmental Pollution*, 2011,159(10):2507–2514.
- [56] Wang X, Wang W, Lowry G, et al. Preparation of palladized carbon nanotubes encapsulated iron composites: highly efficient dechlorination for trichloroethylene and low corrosion of nanoiron [J]. *Royal Society open science*, 2018,5(6):172242.
- [57] He F, Li Z, Shi S, et al. Dechlorination of excess trichloroethene by bimetallic and sulfidated nanoscale zero-valent iron [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018,52(15):8627–8637.
- [58] Wang T, Su J, Jin X, et al. Functional clay supported bimetallic nZVI/Pd nanoparticles used for removal of methyl orange from aqueous solution [J]. *Journal Of Hazardous Materials*, 2013,262:819–825.
- [59] Venkateshaiah A, Silvestri D, Wacławek S, et al. A comparative study of the degradation efficiency of chlorinated organic compounds by bimetallic zero-valent iron nanoparticles [J]. *Environmental science water research & technology*, 2021,8(1):162–172.
- [60] Huang K, Bian H, Zhang M, et al. Characterization of bimetallic Fe/Ni nanoparticles supported by amphiphilic block copolymer and its application in removal of 1,1,1-trichloroethane in water [J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2020,27(27):34503–34512.
- [61] Qu G, Chu R, Wang H, et al. Simultaneous removal of chromium(VI) and tetracycline hydrochloride from simulated wastewater by nanoscale zero-valent iron/copper-activated persulfate [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020,27(32):40826–40836.
- [62] Zhang D, Li Y, Sun A, et al. Enhanced nitrobenzene reduction by modified biochar supported sulfidated nano zerovalent iron: Comparison of surface modification methods [J]. *Science of The Total Environment*, 2019,694:133701.
- [63] Wu G, Kong W, Gao Y, et al. Removal of chloramphenicol by sulfide-modified nanoscale zero-valent iron activated persulfate: Performance, salt resistance, and reaction mechanisms [J]. *Chemosphere*, 2022,286(Pt 3):131876.
- [64] Su Y, Adeleye A S, Keller A A, et al. Magnetic sulfide-modified nanoscale zerovalent iron (S-nZVI) for dissolved metal ion removal [J]. *Water Research*, 2015,74:47–57.
- [65] Li J, Zhang X, Sun Y, et al. Advances in sulfidation of zerovalent iron for water decontamination [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017,51(23):13533–13544.
- [66] Xu J, Avellan A, Li H, et al. Sulfur loading and speciation control the hydrophobicity, electron transfer, reactivity, and selectivity of sulfidized nanoscale Zerovalent Iron [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(17):1906910.
- [67] Xu J, Avellan A, Li H, et al. Iron and sulfur precursors affect crystalline structure, speciation, and reactivity of sulfidized nanoscale zerovalent iron [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(20):13294–13303.
- [68] Zhan J, Yang X, Zhang X, et al. Bioprecipitation facilitates the green

- synthesis of sulfidated nanoscale zero-valent iron particles for highly selective dechlorination of trichloroethene [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021,9(5):106050.
- [69] Mangayayam M C, Perez J P H, Dideriksen K, et al. Structural transformation of sulfidized zerovalent iron and its impact on long-term reactivity [J]. *Environmental science-Nano*, 2019,6(11): 3422-3430.
- [70] Liang L, Li X, Guo Y, et al. The removal of heavy metal cations by sulfidated nanoscale zero-valent iron (S-nZVI): The reaction mechanisms and the role of sulfur [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021,404:124057.
- [71] Ren L, Dong J, Chi Z, et al. Reduced graphene oxide-nano zero value iron (rGO-nZVI) micro-electrolysis accelerating Cr(VI) removal in aquifer [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018,73:96-106.
- [72] Dong H, He Q, Zeng G, et al. Chromate removal by surface-modified nanoscale zero-valent iron: Effect of different surface coatings and water chemistry [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 471:7-13.
- [73] Wan J, Feng X, Li Y, et al. Effect of mesoporous silica molecular sieve coating on nZVI for 2,4-DCP degradation: Morphology and mechanism during the reaction [J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2019,135:68-81.
- [74] Dong H, Lo I M C. Influence of humic acid on the colloidal stability of surface-modified nano zero-valent iron [J]. *Water Research*, 2013,47(1):419-427.
- [75] 周红艺,陈 勇,梁 思,等.海藻酸钠固定化纳米铁还原脱色活性红 X3B [J]. *中国环境科学*, 2016,36(12):3576-3582.
- Zhou H Y, Chen Y, Liang S, et al. Reductive decolorization of azo-dye X3B by sodium alginate immobilized iron nanoparticles [J]. *China Environment Science*, 2016,36(12):3576-3582.
- [76] Lu H J, Wang J K, Ferguson S, et al. Mechanism, synthesis and modification of nano zerovalent iron in water treatment [J]. *Nanoscale*, 2016,8(19):9962-9975.
- [77] Hua Y, Li D, Gu T, et al. Enrichment of uranium from aqueous solutions with nanoscale zero-valent iron: Surface Chemistry and Application Prospect [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2021,79(8):1008-1022.
- [78] Xie Y, Lu G, Tao X, et al. A collaborative strategy for elevated reduction and immobilization of Cr(VI) using nano zero valent iron assisted by schwertmannite: Removal performance and mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022,422:126952.
- [79] O Carroll D, Sleep B, Krol M, et al. Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation [J]. *Advances in Water Resources*, 2013,51:104-122.
- [80] Pan Y, Leung P, Li Y, et al. Enhancement effect of nanoscale zero-valent iron addition on microbial degradation of BDE-209 in contaminated mangrove sediment [J]. *Science of The Total Environment*, 2021,781:146702.
- [81] Lee C, Sedlak D L. Enhanced formation of oxidants from bimetallic nickel-Iron nanoparticles in the presence of oxygen [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008,42(22):8528-8533.
- [82] Anang E, Liu H, Fan X, et al. Compositional evolution of nanoscale zero valent iron and 2,4-dichlorophenol during dechlorination by attapulgite supported Fe/Ni nanoparticles [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021,412:125246.
- [83] Rodríguez-Maroto J M, García-Herruzo F, García-Rubio A, et al. Kinetics of the chemical reduction of nitrate by zero-valent iron [J]. *Chemosphere*, 2009,74(6):804-809.
- [84] Yoshino H, Kawase Y. Kinetic modeling and simulation of zero-valent iron wastewater treatment process: simultaneous reduction of Nitrate, hydrogen peroxide, and phosphate in semiconductor acidic wastewater [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(50):17829-17840.
- [85] Shan A, Idrees A, Zaman W Q, et al. Synthesis of nZVI-Ni@BC composite as a stable catalyst to activate persulfate: trichloroethylene degradation and insight mechanism [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021,9(1):104808.
- [86] Nagoya S, Nakamichi S, Kawase Y. Mechanisms of phosphate removal from aqueous solution by zero-valent iron: a novel kinetic model for electrostatic adsorption, surface complexation and precipitation of phosphate under oxic conditions [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019,218:120-129.
- [87] Hamid S, Abudanash D, Han S, et al. Strategies to enhance the stability of nanoscale zero-valent iron (NZVI) in continuous BrO<sub>3</sub>-reduction [J]. *Journal of environmental management*, 2019,231:714-725.
- [88] Xie Y, Yi Y, Qin Y, et al. Perchlorate degradation in aqueous solution using chitosan-stabilized zero-valent iron nanoparticles [J]. *Separation and Purification Technology*, 2016,171:164-173.
- [89] Li S, Tang J, Wang L, et al. Carbon coating enhances single-electron oxygen reduction reaction on nZVI surface for oxidative degradation of nitrobenzene [J]. *Science of The Total Environment*, 2021,770: 144680.
- [90] Xu X, Li X. Degradation of azo dye orange g in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion [J]. *Separation and Purification Technology*, 2010,72(1):105-111.
- [91] Raji M, Mirbagheri S A, Ye F, et al. Nano zero-valent iron on activated carbon cloth support as Fenton-like catalyst for efficient color and COD removal from melanoidin wastewater [J]. *Chemosphere*, 2021,263:127945.
- [92] Gu M, Farooq U, Lu S, et al. Degradation of trichloroethylene in aqueous solution by rGO supported nZVI catalyst under several oxic environments [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018,349:35-44.
- [93] Eljamal O, Thompson I P, Maamoun I, et al. Investigating the design parameters for a permeable reactive barrier consisting of nanoscale zero-valent iron and bimetallic iron/copper for phosphate removal [J]. *Journal of molecular liquids*, 2020,299:112144.
- [94] Tosco T, Petrangeli Papini M, Cruz Viggì C, et al. Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation: areview [J]. *Journal of cleaner production*, 2014,77:10-21.
- [95] Li Q, Chen Z, Wang H, et al. Removal of organic compounds by nanoscale zero-valent iron and its composites [J]. *Science of The Total Environment*, 2021,792:148546.
- [96] Calderon B, Fullana A. Heavy metal release due to aging effect during zero valent iron nanoparticles remediation [J]. *Water Research*, 2015, 83:1-9.
- [97] Bian H, Wan J, Muhammad T, et al. Computational study and

- optimization experiment of nZVI modified by anionic and cationic polymer for Cr(VI) stabilization in soil: Kinetics and response surface methodology (RSM) [J]. *Environmental Pollution*, 2021,276:116745.
- [98] Busch J, Meißner T, Potthoff A, et al. A field investigation on transport of carbon-supported nanoscale zero-valent iron (nZVI) in groundwater [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2015,181:59–68.
- [99] Mueller N C, Braun J, Bruns J, et al. Application of nanoscale zero valent iron (NZVI) for groundwater remediation in Europe [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012,19(2):550–558.
- [100] Mondal P K, Furbacher P D, Cui Z, et al. Transport of polymer stabilized nano-scale zero-valent iron in porous media [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2018,212:65–77.
- [101] Asad M A, Khan U T, Krol M M. Subsurface transport of carboxymethyl cellulose (CMC)-stabilized nanoscale zero valent iron (nZVI): Numerical and statistical analysis [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2021,243:103870.
- [102] Ahn J, Kim C, Kim H, et al. Effects of oxidants on in situ treatment of a DNAPL source by nanoscale zero-valent iron: A field study [J]. *Water Research*, 2016,107:57–65.
- [103] Wei Y, Wu S, Chou C, et al. Influence of nanoscale zero-valent iron on geochemical properties of groundwater and vinyl chloride degradation: A field case study [J]. *Water Research*, 2010,44(1):131–140.
- [104] Qian L, Chen Y, Ouyang D, et al. Field demonstration of enhanced removal of chlorinated solvents in groundwater using biochar-supported nanoscale zero-valent iron [J]. *Science of The Total Environment*, 2020,698:134215.
- [105] Li S, Wang W, Yan W, et al. Nanoscale zero-valent iron (nZVI) for the treatment of concentrated Cu(II) wastewater: a field demonstration [J]. *Environ Sci Process Impacts*, 2014,16(3):524–533.
- [106] Chowdhury A I A, Krol M M, Kocur C M, et al. nZVI injection into variably saturated soils: Field and modeling study [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2015,183:16–28.
- [107] Ahn J, Kim C, Jun S, et al. Field-scale investigation of nanoscale zero-valent iron (NZVI) injection parameters for enhanced delivery of NZVI particles to groundwater [J]. *Water Research*, 2021,202:117402.
- [108] Nunez Garcia A, Boparai H K, de Boer C V, et al. Fate and transport of sulfidated nano zerovalent iron (S-nZVI): A field study [J]. *Water Research*, 2020,170:115319.
- [109] Kocur C M, Chowdhury A I, Sakulchaicharoen N, et al. Characterization of nZVI Mobility in a Field Scale Test [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014,48(5):2862–2869.
- [110] Sun H, Wang J, Jiang Y, et al. Rapid aerobic inactivation and facile removal of *Escherichia coli* with amorphous zero-valent iron microspheres: Indispensable Roles of Reactive Oxygen Species and Iron Corrosion Products [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019,53(7):3707–3717.
- [111] Lee C, Kim J Y, Lee W I, et al. Bactericidal effect of zero-valent iron nanoparticles on *Escherichia coli* [J]. *Environmental science & technology*, 2008,42(13):4927–4933.
- [112] 王 见. 纳米零价铁对大肠杆菌细胞毒性机制研究 [D]. 武汉:华中师范大学, 2020.
- Wang J. Research on the cytotoxicity mechanism of nanoscale zero-valent iron to *E. coli* [D]. Wuhan Central China Normal University, 2020.
- [113] Lin J, Xue C, Guo S, et al. Effects of green synthesized and commercial nZVI on crystal violet degradation by *Burkholderia vietnamiensis* C09V: Dose-dependent toxicity and biocompatibility [J]. *Chemosphere*, 2021,279:130612.
- [114] Jiang C, Xu X, Megharaj M, et al. Inhibition or promotion of biodegradation of nitrate by *Paracoccus* sp. in the presence of nanoscale zero-valent iron [J]. *Science of The Total Environment*, 2015,530–531:241–246.
- [115] 陆 贤, 郭美婷, 张伟贤. 纳米零价铁对耐四环素菌耐药特性的影响 [J]. *中国环境科学*, 2017,37(1):381–385.
- Lu X, Guo M T, Zhang W X, et al. Influence of nanoscale zero-valent iron (nZVI) on resistance character of tetracycline resistant bacteria [J]. *China Environment Science*, 2017,37(1):381–385.
- [116] Phenrat T, Long T C, Lowry G V, et al. Partial oxidation ( “aging” ) and surface modification decrease the toxicity of nanosized zerovalent Iron [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009,43(1): 195–200.
- [117] Cheng Y, Dong H, Lu Y, et al. Toxicity of sulfide-modified nanoscale zero-valent iron to *Escherichia coli* in aqueous solutions [J]. *Chemosphere*, 2019,220:523–530.
- [118] Hu Y, Wang J, Sun H, et al. Roles of extracellular polymeric substances in the bactericidal effect of nanoscale zero-valent iron: trade-offs between physical disruption and oxidative damage [J]. *Environmental Science–Nano*, 2019,6(7):2061–2073.
- [119] Dong H, Lo I M C. Influence of humic acid on the colloidal stability of surface-modified nano zero-valent iron [J]. *Water Research*, 2013, 47(1):419–427.
- [120] Chen J, Xiu Z, Lowry G V, et al. Effect of natural organic matter on toxicity and reactivity of nano-scale zero-valent iron [J]. *Water Research*, 2011,45(5):1995–2001.
- [121] Uskoković V, Huynh E, Wu V M. Mimicking the transit of nanoparticles through the body: when the path determines properties at the destination [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2020,22(7):1–27.
- [122] Yoon H, Pangging M, Jang M, et al. Impact of surface modification on the toxicity of zerovalent iron nanoparticles in aquatic and terrestrial organisms [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018,163: 436–443.
- [123] Ghosh I, Mukherjee A, Mukherjee A. Nanoscale zerovalent iron particles induce differential cytotoxicity, genotoxicity, oxidative stress and hemolytic responses in human lymphocytes and erythrocytes in vitro [J]. *Journal of Applied Toxicology*, 2019,39(12):1623–1639.
- [124] Semerad J, Pacheco N I N, Grasserova A, et al. In vitro study of the toxicity mechanisms of nanoscale zero-valent Iron (nZVI) and released iron ions using earthworm cells [J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(11):2189.

**作者简介:** 张永祥(1962–),男,黑龙江省绥化市人,教授,博士,主要从事水资源和污染控制模拟技术研究.发表论文 150 余篇.