

纳米零价铁在污染土壤修复中的应用与展望

高园园, 周启星*

(南开大学环境科学与工程学院, 环境污染过程与基准教育部重点实验室/天津市城市生态环境修复与污染防治重点实验室, 天津 300071)

摘要:近年来, 纳米零价铁因其大的表面积和高的表面反应活性, 在生态环境保护和污染控制中的作用与贡献越来越大; 同时, 作为在污染土壤和水体修复与治理方面可以提供具有成本-效益解决方案的一项新技术, 已经受到越来越多的关注。关于纳米零价铁在污染水体和地下水修复方面的报道已有很多, 但极少是有关纳米零价铁在污染土壤修复方面的。本综述中, 对近期纳米铁及其在环境修复特别是土壤修复中的研究进展作了概括和展望, 总结了提高纳米零价铁的活性、稳定性及迁移性的改性技术, 如聚合物包覆、活性炭负载、CMC 稳定等。这些纳米零价铁可以去除/转移环境中广泛的污染物, 如重金属、无机盐及有机物。随后对纳米零价铁及其改性材料在污染土壤修复中的研究进展进行了较为详细的概述, 并对影响反应效率的因素加以讨论; 另外, 还对零价纳米铁在环境中的稳定性、迁移性及其潜在生态毒性效应做了简要的探讨。对其未来的应用方向进行了展望, 以期今后研究纳米零价铁作为参考。

关键词: 纳米零价铁; 污染土壤; 修复; 环境保护; 污染控制

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2013)03-0418-08 **doi:**10.11654/jaes.2013.03.02

Application of Nanoscale Zero-valent Iron to Contaminated Soil Remediation: A Review

GAO Yuan-yuan, ZHOU Qi-xing*

(Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria (Ministry of Education)/Tianjin Key Laboratory of Urban Eco-Environment Remediation and Pollution Control, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: In recent years, the role and contribution of nanoscale zero-valent iron in eco-environmental protection and pollution control is growing due to its large surface areas and high surface reactivity; in the meantime, more and more attention has been paid to nanoscale zero-valent iron as a new technology that could provide cost-effective solution for remediation and treatment of contaminated soils and water. There have been many articles about remediation of contaminated water and groundwater using nanoscale zero-valent iron, but few work was focused on application of nanoscale zero-valent iron to contaminated soil remediation. In this review, the recent development in both laboratory and pilot studies on nanoscale zero-valent iron and its application to environmental remediation was assessed. We summarized methods to enhance iron nanoparticle reactivity, stability and subsurface mobility, such as polymer-coating iron nanoparticles, carbon-supported iron nanoparticles and CMC-stabilized iron nanoparticles, in particular, transformation and detoxification of a wide variety of common environmental contaminants, including heavy metals, inorganic salts and organic pollutants. In the next, we focused on application of nanoscale zero-valent iron and its modified materials to contaminated soil remediation, and discussed the factors affecting the remediation efficiency. The transport and mobility of these nanoparticles in the environment as well as their potential ecotoxicological effects were also briefly discussed. What more, their future application directions were forecasted for the reference of future research on nanoscale zero-valent iron.

Keywords: nanoscale zero-valent iron; contaminated soil; remediation; environmental protection; pollution control

纳米零价铁(Nanoscale zero-valent iron, nZVI)是指粒径在 1~100 nm 范围内的零价铁颗粒, 它具有比

表面积大、强还原性等特点。与宏观材料不同, 它具有特殊性质, 如量子效应、表面效应、体积效应和宏观量子隧道效应等。因其颗粒的比表面积和表面能大, 从而具有优越的吸附性能和很高的还原活性; 其特有的表面效应和小尺寸效应, 可以提高零价铁颗粒的反应活性和处理效率。所以, 在机械性能等方面与普通材料有很大不同, 具有催化、吸附等新特性。

特有的优势和广泛的去污净水能力使纳米零价

收稿日期: 2012-11-05

基金项目: 国家自然科学基金(NSFC)面上项目(31170473); NSFC-广东联合基金重点项目(U1133006)

作者简介: 高园园(1981—), 女, 河南开封人, 博士研究生。主要从事污染土壤修复及环境分析等方面的研究。

E-mail: yuanyuangao826@163.com

*通信作者: 周启星 E-mail: Zhouqx@nankai.edu.cn

铁在修复地下水方面等环境污染物的处理工程中具有很好的应用前景^[1-4]。研究表明,纳米零价铁粒子对无机盐、有机物、重金属类污染物都有很好的去除效果。因此在近些年,对纳米金属铁材料的制备工艺与过程及其微观结构与性能表征等研究越来越受到重视,并取得了很多新的进展^[5]。

纳米技术为环境安全领域提供了新的研究机遇,特别是纳米零价铁更是引起了人们更多的关注,推动了污染环境修复研究向更深层次发展,寻求环境友好型的环境高效修复剂成为国内外环境科学研究中新的热点。本文详细论述了(nZVI)应用在水体、土壤及底泥修复中的研究现状,包括纳米零价铁的改性技术,以及它们修复污染物的种类、净化机理以及对环境的潜在危害等;同时对该项技术存在的问题及今后的研究方向提出了建议。

1 纳米零价铁及其改性技术

纳米零价铁以其独特的性质引起了人们广泛的关注和研究,目前,传统的毫米级的纳米零价铁修复污染物已经得到了较好的发展,而且已从单纯的实验室研究发展到小规模的实际场地的修复,再到现在的商业化研究。

纳米零价铁被广泛用来处理废水和土壤中的有机卤化物、无机盐和重金属。王新新等采用纳米零价铁粉修复底泥中的Cr(VI)污染,研究结果表明纳米零价铁粉修复对底泥Cr(VI)有很好的去除效果,添加相当于底泥干重量1%的纳米零价铁粉在16 d内对底泥30~100 mg·kg⁻¹的Cr(VI)的去除率均高于99.7%。由于纳米零价铁粉具有极大的表面积和极强的表面活性,可迅速与Cr(VI)反应,并通过吸附共沉淀等途径与其还原产物Cr(III)结合,在底泥近中性pH值条件下形成Cr(OH)₃沉淀,从而解除Cr(VI)毒性^[6-7];水体中的放射性元素ReO₄经过纳米零价铁作用之后,可以得到很好的去除;铀的渗滤液不仅包含大量的铝和硫酸盐,还有少量的As、Be、Cd、Cr、Cu、Ni、U、V和Zn。纳米零价铁的添加,不仅提高了渗滤液的pH,而且检出的污染物含量也明显降低^[8]。其被应用于填充床反应器和活性渗滤墙的报道已有很多。

虽然纳米零价铁在水处理技术中已经得到较为广泛的应用,但是由于特殊的理化性质,使其在实际应用中还存在以下问题^[9]:(1)由于纳米零价铁粒度小、比表面积大、表面能大及自身存在磁性,因而很容

易团聚,其粒径就从纳米级变为微米级,极大降低了反应的比表面积,导致降解效率的降低;(2)在空气中极易被氧化,形成钝化层而降低活性,有的甚至会发生自燃,这样就限制了纳米零价铁在地下水和土壤修复中的应用;(3)有机卤代物有亲脂性,容易被环境中有有机质吸附,从而降低了吸附到纳米零价铁表面的速率,影响了降解效率,所以介质中有机质抑制了有机卤代物的降解^[10];(4)由于纳米单质金属具有一定的生物毒性,在具体应用中,纳米零价铁难回收、易流失,会形成潜在的二次污染;(5)纳米颗粒在疏松的介质中传递比较快,在非疏松的介质中传递很慢。这样就限制了纳米零价铁在土壤修复中的应用。为了解决这些问题,越来越多的纳米零价铁改性技术应运而生,如钝化纳米零价铁、负载纳米零价铁及稳定剂改造纳米等。因此,如何保持其原有的反应活性及与污染物的充分接触是获得满意修复效果的关键。但是,目前关于这方面的现场试验研究很少,大多数的研究仅限于实验室研究阶段。

对纳米零价铁表面进行修饰可以提高其在介质(土壤、水体)中的反应性能、稳定性和流动性,以确保其实用性。Schrack等发现聚丙烯酸能够增加纳米零价铁颗粒在砂和土壤中的渗透性,而且污染物的去除率提高了80%。Xu和Zhao以可降解材料羧甲基纤维素钠对纳米零价铁进行稳定修饰,所制备的纳米零价铁颗粒在土壤中的流动性很高。Quin等^[11]提出了可应用包覆型纳米零价铁进行地下水污染物修复研究,他们将纳米零价铁和修饰材料在乳液体系中混合,制备出表面活性剂包覆型纳米零价铁,这种纳米材料与三氯乙烯(Trichloroethylene, TCE)的接触性得到了提高。但是在实际修复中,地下水的成分比较复杂,多种因素如水体pH值、离子强度、土壤组成、水体流速等都会对纳米零价铁的迁移性能产生直接影响,如Zhang等的现场实验表明两个月内纳米零价铁从注入点仅迁移了几英寸到几英尺。

1.1 纳米零价铁

nZVI对有机氯化物的去除是还原反应和吸附过程共同作用的结果^[12];nZVI可以通过改变有毒重金属离子的价态或者同吸附作用,从而降低其毒性。采用nZVI可以修复地下水中铬、砷、铅、镉等多种重金属污染。nZVI去除铬(VI)一般先将铬(VI)还原为铬(III)降低其毒性,当OH⁻存在时,铬(III)可以进一步以沉淀形式析出,从而达到水体修复的目的。对铬(VI)的修复过程一般在铁的表面发生。反应的初始阶

段实际以吸附作用为主,由于 nZVI 具有较大的比表面积,因此吸附能力尤为突出。同时,它被氧化后形成大量的二价铁和三价铁离子,两者都可发生水解反应形成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀及络合离子,两种沉淀在析出的过程中对水中的铬离子有良好的吸附能力,可以促进铬的沉降作用,从而更好地去除重金属。nZVI 对砷的去除主要靠颗粒表面的吸附作用和铁的腐蚀作用共同完成。此外,它在反应过程中形成的 H_2O_2 和 $\text{OH}\cdot$ 可将砷由三价氧化为五价,从而使其毒性降低。它对铅的修复则是通过将二价铅还原为零价 Pb^0 ,使其毒性降低。Sushil Raj Kanel 等研究发现,通过 Moössbauer 电子扫描电镜(SEM)和 X 射线衍射分析仪(XRD)表征显示,用它处理 As(V)污染地下水超过 90 d 之后,纳米零价铁表面已经被氧化,81%的纳米零价铁已经变为氧化铁和四氧化三铁^[13]。

nZVI 对硝酸盐的去除主要是利用其大的比表面积和高活性,在无 pH 控制的地下水封闭厌氧体系中,它在 30 min 内可以将硝酸盐氮转化,用它还原硝酸盐的终产物以氨氮为主,占 90%,同时有部分氮气生产。

关于 nZVI 的活性研究,不同文献报道的各有所不同。Reardon 等研究认为其在水中的半衰期大约为 80 d^[14];而 Zhang 等通过研究则表明其在水体和土壤中的活性可保持 4~8 周^[15]。

1.2 改性纳米零价铁

由于常规制备的 nZVI 颗粒容易发生团聚,并易与周围的介质(比如溶解氧、水)发生反应,导致其在土壤中的迁移性和活性的快速下降,阻碍了该技术的进一步发展^[16]。团聚之后,颗粒通常都是微米级颗粒,在土壤中没有迁移性和传递性,不能应用于实际工程中废水的处理。因此,越来越多的学者研究了纳米零价铁改性技术。对纳米零价铁改性,普遍采用的方法有:(1)物理辅助方法,如超声;(2)添加化学物质,使有机卤代物溶解性提高,如添加环糊精;(3)对纳米零价铁进行修饰负载。其中,对纳米零价铁进行修饰的方法能够显著提高处理效果,可灵活应用于水体和土壤修复中,成为目前研究最多的方法。

1.2.1 钝化纳米零价铁

由于纯纳米零价铁高活性,导致其极易被氧化,所以出现了钝化的纳米零价铁,包覆、负载纳米零价铁,如氧化铁钝化、聚合物包覆(用高分子聚合物来包覆纳米粒子能够提高金属内核的抗氧化性)、二氧化硅包覆纳米零价铁、活性炭包覆、活性炭负载等。

对纳米颗粒进行表面包覆处理是一种有效的抗氧化腐蚀的方法,这样防止颗粒长大和团聚,控制粒径分布,表面改性。可以利用包覆物自身具有的特定功能对纳米材料进行表面改性^[17]。李勇超等利用液相还原与改进的 Stöbr 法相结合,合成了二氧化硅包覆的纳米零价铁复合材料($\text{Fe}@\text{SiO}_2$),与未包覆的纳米零价铁相比,这种纳米零价铁有更好的分散性,而且 $\text{Fe}@\text{SiO}_2$ 对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的去除能力显著提高^[18]。同时,嵌段共聚物自组装技术为新型纳米材料和纳米结构的制备带来了新的机遇。它是一种很有潜力的自下而上的有序结构组装方法,可以为微纳反应器制备纳米粒子和通过自组装构建周期性的、有序的纳米微结构。王薇等利用微乳法制备纳米零价铁的原有体系,将可聚合单体和引发剂引入油相,并用该微乳体系聚合包覆,制备出了微乳液原位聚合包覆纳米零价铁。研究数据显示,纳米零价铁用聚甲基丙烯酸甲脂(Polymethylmethacrylate, PMMA)包覆后,铁粒子表面由亲水性变成亲油性,与有机材料的亲和力和在有机相中的分散性都得到了明显提高。最近,周忠诚等合成了表面包覆有嵌段共聚物的金属铁纳米颗粒,提高其分散性和稳定性,防止纳米零价铁被氧化,而且通过表面的嵌段共聚物的自组装有望获得特定的微纳结构^[19]。

1.2.2 负载纳米零价铁

粉末状的纳米零价铁颗粒细微,在水中易失活和凝聚,难以回收和重复利用。负载型纳米零价铁不但可以保持纳米材料的固有特性而且可以增强其稳定性,可以提高回收率,同时适用于反应器操作^[20]。将纳米零价铁负载于膨润土、高岭土、碳纳米管、氧化铝、氧化硅、沸石和活性炭等载体上,制成一定形状的颗粒,不但可以保持纳米材料的固有特性而且可以增强其稳定性,可以提高回收率,同时适用于反应器操作^[21-22]。纳米科技可能也是一柄双刃剑,即纳米材料对人类健康和环境存在危害的可能。将纳米材料负载后固定即可有效规避这一风险。

翁秀兰等研究了天然膨润土负载纳米零价铁对水体中阿莫西林的降解性能。试验表明,在反应时间均为 40 min 时,单独的纳米零价铁对阿莫西林降解效率为 81.7%,膨润土负载纳米零价铁对阿莫西林降解效率增大至 92.7%,比负载前提高了 11.0%^[23]。Zhang 等以高岭土为载体负载纳米零价铁修复水体中的重金属污染,去除效率高达 98%,显示了较强的性能^[24]。也有人采用液相还原法制备了以石墨为载体

的负载型纳米零价铁,有效避免了粒子团聚,反应活性也得到提高。研究显示,该负载型纳米零价铁在中性条件下能够快速将硝酸盐氮还原而去除^[25]。最近,有人研究多壁碳纳米管修饰的纳米零价铁纤维材料去除水体中的重金属 Cu^{2+} ,结果表明,该材料不仅可以增强纳米零价铁的机械持久能,而且这种材料通过化学还原和沉积等作用,使得纳米零价铁有更大的容量和更强的吸附性。另外,这种材料还可以回收,重复使用^[26]。

1.2.3 分散剂和稳定剂改造

在悬浮体中加入分散剂,使其在颗粒表面吸附,可以改变纳米零价铁颗粒表面的性质,从而改变颗粒与液相介质、颗粒与颗粒间的相互作用,使颗粒间有较强的排斥力。相对于机械搅拌而言,这种抑制浆料絮凝的作用更为持久。

王超等人用直流氢电弧蒸发法制备的纳米零价铁粉 Zeta 电位的测量,分别研究了非离子型油酸、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和十二烷基苯磺酸钠(SDBS)两种阴离子型分散剂对纳米零价铁粉分散性能的影响。结果表明:PVP 和油酸对分散效果影响显著^[27]。

淀粉、糊精和羧甲基纤维素(CMC)作为分散剂能够增加纳米零价铁微粒之间的分散度,有效控制其暴露在空气中的氧化程度,但对化学活性没有影响。通过实验对比 3 种不同分散剂,可得出结论:淀粉对纳米零价铁微粒的分散能力最高,稳定性也比较高^[28]。但是淀粉-nZVI 体系不稳定,静置后会出现絮凝状沉淀,无法长期贮存,限制了其在商业中的应用。

CMC 通过羧基的单配位络合与纳米零价铁结合在一起,另外 OH^- 也可以与纳米零价铁结合。研究认为在静电斥力和位阻效应的作用下,纳米零价铁颗粒较为分散不易发生团聚,除了减弱物理间相互作用外,包裹在纳米零价铁颗粒表面阻止了纳米零价铁表面高活性位点与周围的介质溶解氧和水反应从而起到维持铁还原性的效果。与淀粉相比,CMC 与 nZVI 颗粒的相互作用更强,具有更有效的稳定效果。

除此之外,表面活性剂也可以提高纳米零价铁在水体中的分散性,从而提高去除污染物的效率。有人研究了非离子表面活性剂 Triton X-100(TX100),阴离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)及阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)稳定的纳米零价铁去除水体中的 Reactive Black 5(RB5)。试验结果显示,TX100 和 CTAB 的加入提高了 RB5 的去除速率,但是 SDS 起到了相反的作用^[29]。

1.2.4 双金属复合纳米零价铁

纳米零价铁合金粉末由于量子尺寸效应而具有许多奇异的物理、化学性能,在磁性、催化和吸波等领域有广泛的应用前景。

钯是一种常用来与纳米零价铁复合的金属,研究表明用钯和纳米零价铁复合而成的材料,其修复效果及修复速度都高于单独的纳米零价铁。钯-纳米零价铁复合的材料用于去除地下水中的氯乙烯,表层和中间层去除效果高于 90%,而底层的仅为 20%~85%。这也说明纳米零价铁在水体中的迁移距离是有限的,大约为 3 m 左右^[30]。用可生物降解的表面活性剂稳定的钯-纳米零价铁复合材料,极大地提高了其在地下水中的迁移性。试验结果显示,这种材料促进了氯乙烯的生物降解。这是由于可生物降解的表面活性剂可以为微生物生长提供碳源,纳米零价铁在有水存在的条件下产生 H_2 ,这些都促进了微生物的生长^[31]。

铁镍合金是一种传统的稳定性最佳且有高磁导率的软磁材料,它在高密度磁记录材料、吸波隐身材料及高效催化剂、硬质合金、合金镀层等领域具有广泛的用途。赖文忠等人在表面活性剂和分散剂油酸和油胺的协同作用下,通过前驱体的液相热分解和自合金化,制备铁镍合金纳米颗粒^[32]。

2 纳米零价铁在污染土壤修复中的应用

随着社会进步,工业化的发展及农业生产中农药化肥的大量使用,导致土壤环境污染不断加剧。土壤污染不仅影响植物的生长发育及农产品的数量和质量,进而通过食物链影响人类的身体健康。在“十五”期间,我国的污染土壤修复技术研究得到重视,列入了高技术研究规划发展计划^[33]。土壤的污染已成为急需解决的重要环境问题之一。目前,国内外针对土壤的重金属、无机污染物和有机污染已经发展了一系列的修复技术。近年来,利用零价铁纳米修复土壤中污染物的研究也越来越受重视。

2.1 重金属

重金属污染物在土壤中移动性差、滞留时间长、不能被微生物降解,并可经水、植物等介质最终影响人类健康。 Cr(VI) 毒性较强,易被人体吸收而蓄积于体内,长期或者短期接触或吸入时均有致癌作用,更可能造成遗传性基因缺陷,对环境有持久危害性。 Hg 是环境中一种生物毒性极强的重金属污染物,它进入生物体后很难被排出,严重威胁人类健康。

Singh 等人研究了 nZVI 去除土壤中外加 Cr(VI), 当 nZVI 含量为 $0.27 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 即使 Cr(VI) 污染浓度高达 $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 3 h 之后其去除效率可高达 100%。2012 年, 他们又研究了去除皮革废水污染土壤中的 Cr(VI), 反应在 120 min 之内结束。他们的研究结果显示该反应符合伪一级动力学方程^[34-35]。Xu 和 Zhao 以 CMC 稳定的纳米零价铁修复水体和土壤中的铬酸盐。他们将渗滤性的 Cr 预负载在沙土中, 结果显示 $0.08 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的纳米零价铁能去除 50% 的 Cr; 在水体中, 随着纳米零价铁浓度由 $0.04 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 升高到 $0.12 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Cr(VI) 的去除效率由 24% 提高到 90%。除此之外, 连续实验证明了 CMC-nZVI 在土壤中具有很好的迁移性, 能把土壤中所吸附的 Cr(VI) 转化为毒性较低的 Cr(III)^[36]。用 CMC 稳定的纳米零价铁可以显著提高其稳定性, 反应活性及其在土壤中的传递性, 而且不易团聚。Maria Chrysochoou 等用石硫合剂-绿茶修饰的纳米零价铁(Green-tea nanoscale zero-valent iron GT-nZVI)进行了去除土壤中 Cr(VI) 的研究, 99% ($< 2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 中的 40% 以不可溶的 PbCrO_4 形式存在, 很难从土壤基质中释放出来^[37]。Franco 等报道了利用 nZVI 去除土壤中的 Cr(VI), 明显地降低了铬的毒性。关于降低土壤中的 Cr(VI) 固定性也有相关的报道^[38]。Xiong 等用 CMC 稳定的 FeS 纳米材料修复沉积物中的 Hg(II) 污染, 当 FeS/Hg 的摩尔比为 26.5 时, 水中 Hg^{2+} 的浓度降低了 97%, 渗滤液中的 Hg^{2+} 减少了 99%。试验证明, 这种稳定的纳米材料降低了污染物在粘壤土沉积物中的移动性^[39]。纳米零价铁修复土壤中重金属的机理在于 nZVI 可以降低其在土壤中的迁移性, 而后将其还原为低毒甚至无毒的价态。

2.2 无机污染物

硝酸盐与亚硝酸盐通过食物链进入人体后, 可使人直接中毒, 也可被还原为亚硝酸盐。亚硝酸盐与人体血液作用, 形成高铁血红蛋白, 从而使血液失去携氧功能, 使人缺氧中毒, 而且亚硝酸盐在人体内与仲胺类物质作用形成亚硝胺类, 它在人体内达到一定剂量时是致癌、致畸、致突变的物质, 可严重危害人体健康。Tang 等人证明了纳米零价铁去除碱性高岭土中硝酸根的可能性, 并详细分析了可能影响去除效率的因素。共存阳离子 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 及阴离子柠檬酸根、醋酸根、草酸根、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 的存在提高了去除效率^[40]。nZVI 去除土壤中硝酸盐的机理为脱硝作用, 但是目前对于脱硝的反应动力学、机理及产物尚没有统一的认识。

2.3 有机污染物

酸洗技术是原位修复土壤中有机污染物的一种常用方法。相关试验表明: 在酸洗过程中加入表面活性剂可以减小难溶性有机物的表面张力, 很大程度上提高了降解效率, 该方法已被用于修复土壤中的 PCB、TCE 及多环芳烃(PAHs) 等难降解有机污染物。但是表面活性剂酸洗技术中的一个缺陷是表面活性剂会造成二次污染, 必须妥善处理。纳米零价铁修复土壤中 PCB、TCE 的机理主要为脱氯作用。

顾宝华等研究了纳米零价铁和纳米零价铁-钡酸洗技术降解土壤的 PCB 和 TCE。试验结果显示, Fe-Ba 双金属纳米材料可在 27.4 min 左右降解完全 TCE, 而 PCB 则需要较长的时间, 约 100~500 min^[41]。

何峰等人用 CMC 稳定的 Fe-Pd 复合双金属纳米材料降解 TCE 的速度是非稳定材料的 17 倍, 而且这种纳米材料在肥沃的砂质土壤中移动性很强, 且用去离子水冲洗的方法完全回收^[42]。Alex Mikszewski(2004) 提出用纳米零价铁原位修复多氯联苯(PCB) 污染土壤和底泥的方法。当纳米零价铁颗粒加入到土壤中, 纳米零价铁颗粒可通过与污染物进行吸附、氧化-还原反应减轻或去除污染物毒性; 但是纳米材料对有机污染物的修复机制, 主要是降解作用而不是吸附作用。资料表明, 同量的纳米零价铁颗粒对降低污染物毒性所起的作用是传统的铁屑或铁粉的 5 倍^[43]。

Zhang 研究了纳米零价铁颗粒对土壤中有机氯化物的脱氯效果, 结果表明, 在纳米零价铁颗粒加入土壤后的几天内, 可观察到, 在测试位点处迅速发生反应, 三氯乙烯(TCE) 浓度降解效率达 99%, 且纳米零价铁颗粒可与土壤中有有机污染物保持 4~8 周的反应活性^[15]。同样, Quinn 等通过试验证明零价纳米型铁颗粒对 TCE 污染土壤具有较好的修复效果, 但其主要降解机制及影响因素还有待进一步研究。除纳米零价铁颗粒外, 其他金属与铁复合纳米型颗粒也可以产生类似结果^[44]。

Wang 等研究酸中 H^+ 对 nZVI 土壤中 2,4,4'-PCB 的脱氯作用, 并分析了 PCBs 污染土壤中的萃取效果。Tratnyek 和 Johnson(2006) 首次提出 nZVI 可以通过注射方式注入到土壤中对污染土壤进行修复。原位修复需要满足以下两个条件之一: 原位修复区的纳米材料不易移动, 如反应墙; 纳米材料可以在介质中迁移至污染区^[45]。

高温热解是土壤修复的另外一种方法, Varanasi 等研究了添加纳米零价铁高温热解技术中降解土壤

PCB,对土壤 pH、纳米零价铁与土壤的混合温度、铁的粒径、纳米零价铁的含量、混合方式、表面活性剂的添加及热解时间等条件进行了优化,结果表明,纳米零价铁可以起到很好的脱氯效果。但是通过普通铁粉和纳米零价铁的对比试验看出,团聚的纳米零价铁和普通铁粉的降解效果并无很大差别,从而说明,团聚可以极大降低纳米零价铁的优势^[46]。

除此之外,农药污染土壤也是研究者的另一个重要研究方向。Satapanajaru 曾成功地将 nZVI 应用于修复水体和土壤中的阿特拉津,其主要反应为脱氯反应。而且 nZVI/Pd 能提高去除效果,Pd 作为一种催化剂在 nZVI 去除阿特拉津的反应中起着重要的作用^[47]。

Lal 曾经提出将纳米技术应用到农业部门,不仅可以解决环境问题,而且还可以增加农产品产量^[48]。这是因为纳米材料可以通过木质部、纤维管进入植物体内,这样营养物质可以通过这一途径输送进入植物体内。随后他们提出用纳米材料作为肥料,治理废弃矿区土壤。究其原因在于,纳米材料的加入能提高土壤 pH 和肥力,改善土壤的物化性质和结构,改变重金属和有机污染物在土壤中的迁移性,从而达到稳定土壤成分,减轻土壤风化的目的^[46]。目前有人研究用纳米化肥和纳米农药在促进农业增产方面的作用,纳米零价铁也占有重要的一席之地。Watanabe 在镉污染土壤中添加 $0.1 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的纳米零价铁,实验结果显示,纳米零价铁的添加降低了 Cd 在大米这类植物体内的富集,其中在大米种子和叶子的富集效率降低 10% 和 20%^[49]。

在实际工程中,纳米零价铁也在很多国家得到了较为广泛的应用,如美国的 PARS 环境公司近年先后完成了四氯乙烯、三氯乙烯、二氯乙烯及 Cr(VI) 等 10 多个污染场地的纳米零价铁地下水污染修复工程。

2.4 影响 nZVI 对污染土壤修复效果的因素

nZVI 去除土壤中污染物的影响因素主要分为三类。(1) 污染物的种类与分布。纳米零价铁对不同污染物的去除机理各有不同;(2) nZVI 本身。单纯的 nZVI 易团聚和被氧化,改性纳米零价铁和双金属甚至三金属纳米材料可以极大地提高降解效率。其添加量是影响降解效率的重要因素,这是因为 nZVI 的添加会对土壤中微生物的代谢产生影响。(3) 土壤本身的理化性质,如土壤种类、pH 和土壤中有机的存在,如:腐植酸等。(4) 反应时间^[50-52]。

3 展望

虽然纳米零价铁在应用过程中也会存在一些困难和难题,但是在环境保护中起着越来越重要的作用。

纳米零价铁微粒因为其具有磁性,在水溶液中更易发生团聚,从而影响其应用。纳米零价铁在氧气存在的情况下,极易氧化成二价铁或者三价铁;另外,溶解氧和其他氧化物会造成 nZVI 表面钝化,阻止反应进一步进行,同时也造成了相当一部分 nZVI 的损失。有文献报道,纳米零价铁会对环境带来不同程度的危害。

研究者对纳米零价铁在土壤介质中的分配、反应、行为、归趋和对环境的生态毒理等尚缺乏系统的了解,对其环境安全性和生态系统风险还缺乏科学评价。随着科研工作者对其研究的深入,纳米零价铁的潜力会得到更多的发展。其造价相对低廉,且负载后可以充分发挥纳米材料在环境及其他领域内的独特性能,同时规避了纳米材料的潜在风险,所以,纳米零价铁在环境保护特别是水处理和污染土壤修复技术的地位将会得到更多的彰显。

参考文献

- [1] 周启星. 污染土地就地修复技术研究进展及展望[J]. 污染防治技术, 1998, 11(4): 207-211.
ZHOU Qi-xing. Research progress on in-situ remediation of contaminated land[J]. *Pollution Prevention and Treatment Technology*, 1998, 11(4): 207-211.
- [2] 周启星, 林海芳. 污染土壤及地下水修复的 PRB 技术及展望[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(5): 48-53.
ZHOU Qi-xing, LIN Hai-fang. Study on permeable reactive barrier for the remediation of contaminated soils and groundwater[J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2001, 2(5): 48-53.
- [3] 周启星. 污染土壤修复的技术再造与展望[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(8): 36-40.
ZHOU Qi-xing. Technological reformation and prospect of contaminated soil remediation[J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2002, 3(8): 36-40.
- [4] 周启星, 宋玉芳. 污染土壤修复原理与方法[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
ZHOU Qi-xing, SONG Yu-fang. Principles and methods of contaminated soil remediation[M]. Beijing: Science Press, 2004.
- [5] 王雪, 丁庆伟, 刘宏芳, 等. 不同分散剂作用下制备纳米零价铁及表征[J]. 太原科技大学学报, 2010, 31: 432-435.
WANG Xue, DING Qing-wei, LIU Hong-fang, et al. Preparation and

- characterization of nanometer iron particles under different dispersing agents[J]. *Journal of Taiyuan University of Science and Technology*, 2010, 31: 432–435.
- [6] 王新新, 张颖, 王元芬. 底泥铬污染的纳米零价铁粉修复及其土壤酶活性动态[J]. *生态环境*, 2008, 17(5): 2207–2211.
WANG Xin-xin, ZHANG Ying, WANG Yuan-fen. Remediation of Cr(VI)-contaminated sediments using nanoscale iron and dynamics of soil enzyme activity[J]. *Ecology and Environment*, 2008, 17(5): 2207–2211.
- [7] Ponder S M, Darab J G, Mallouk T E. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron[J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34(12): 2564–2569.
- [8] Klimkova S, Cernik M, Lacinova L, et al. Zero-valent iron nanoparticles in treatment of acid mine water from in situ uranium leaching[J]. *Chemosphere*, 2011, 82: 1178–1184.
- [9] 邱心泓, 方战强. 修饰型纳米零价铁降解有机卤化物的研究[J]. *化学进展*, 2011, 22(2/3): 291–297.
QIU Xin-hong, FANG Zhan-qiang. Degradation of halogenated organic compounds by modified nano zero-valent iron[J]. *Progress in Chemistry*, 2011, 22(2/3): 291–297.
- [10] Zhang M, He F, Zhao D Y, et al. Degradation of soil-sorbed trichloroethylene by stabilized zero valent iron nanoparticles: effects of sorption, surfactants, and natural organic matter[J]. *Water Research*, 2011, 45: 2401–2414.
- [11] Quinn J, Geiger C, Clausen C, et al. Field demonstration of DNAPL dehalogenation using emulsified zero-valent iron[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(5): 1309–1318.
- [12] 白少元, 王明玉. 零价纳米铁在水污染修复中的研究现状及讨论[J]. *净水技术*, 2008, 27(1): 35–40.
BAI Shao-yuan, WANG Ming-yu. Review on contaminated water remediation by nanoscale zero-valent iron[J]. *Water Purification Technology*, 2008, 27(1): 35–40.
- [13] Kanel S R, Grenéche J-M, Choi H. Arsenic(V) removal from groundwater using nanoscale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40: 2045–2050.
- [14] Reardon E J, Fagan R, Vogan J L, et al. Anaerobic corrosion reaction kinetics of nanosized iron[J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42: 2420–2425.
- [15] Zhang W X. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2003, 5: 323–332.
- [16] 高燕飞, 高乃云. 纳米零价铁及其改性材料在水处理中的应用[J]. *给水排水*, 2011, 37(1): 108–113.
GAO Yan-fei, GAO Nai-yun. Application of nanoscale iron and its modified materials on water treatment[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2011, 37(1): 108–113.
- [17] 罗驹华, 张振忠, 张少明. 包覆型纳米零价铁颗粒的制备新进展[J]. *科技通报*, 2006, 22(4): 557–566.
LUO Ju-hua, ZHANG Zhen-zhong, ZHANG Shao-ming. New developments in the preparation of coated iron nanoparticles[J]. *Bulletin of Science and Technology*, 2006, 22(4): 557–566.
- [18] 李勇超, 李铁龙, 王学, 等. 纳米 Fe@SiO₂ 一步合成及其对 Cr(VI) 的去除[J]. *物理化学*, 2011, 27(11): 2711–2718.
LI Yong-chao, LI Tie-long, WANG Xue, et al. One-step synthesis of Fe@SiO₂ and its application in Cr(VI) removal[J]. *Acta physico-Chimica Sinica*, 2011, 27(11): 2711–2718.
- [19] 周忠诚, 李松林, 周晨, 等. 聚合物包覆纳米 Fe 的液相法制备与磁性分析[J]. *纳米科技*, 2012, 9(1): 61–64.
ZHOU Zhong-cheng, LI Song-lin, ZHOU Chen, et al. Preparation and magnetic characterization of polymer-coating iron nanoparticles by reduction process of liquid phase[J]. *Nanoscience & Nanotechnology*, 2012, 9(1): 61–64.
- [20] 张玉荣, 吴杰, 朱慧杰, 等. 纳米零价铁负载材料应用研究[J]. *河南城建学院学报*, 2012, 1: 35–39.
ZHANG Yu-rong, WU Jie, ZHU Hui-jie, et al. Research on nano iron immobilization[J]. *Journal of Henan University of Urban Construction*, 2012, 1: 35–39.
- [21] Chen Z X, Jin X Y, Chen Z L, et al. Removal of methyl orange from aqueous solution using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 363: 601–607.
- [22] 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 and Technology*, 2008, 42: 2600–2605.
- [23] 翁秀兰, 林深, 陈征贤, 等. 天然膨润土负载纳米零价铁的制备及其对阿莫西林的降解性能[J]. *中国科学: 化学*, 2011, 41(1): 1–7.
WENG Xiu-lan, LIN Shen, CHEN Zheng-xian, et al. Preparation of nanoscale zero-valent iron loaded bentonite and degradation of amoxicillin[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2011, 41(1): 1–7.
- [24] Zhang X, Lin S, Lu X Q, et al. Removal of Pb(II) from water using synthesized kaolin supported nanoscale zero-valent iron[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 163: 243–248.
- [25] 张环, 金朝晖, 韩璐, 等. 负载型纳米零价铁化学反硝化法去除硝酸盐氮的研究[J]. *中国给水排水*, 2006, 22(15): 83–87.
ZHANG Huan, JIN Zhao-hui, HAN Lu, et al. Study on nitrate nitrogen removal in chemical denitrification by supported nano zero-valent iron[J]. *China Water & Wastewater*, 2006, 22(15): 83–87.
- [26] Xiao S L, Hui M, Shen M W, et al. Excellent copper(II) removal using zero-valent iron nanoparticle-immobilized hybrid electrospun polymer nanofibrous mats[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2011, 381: 48–54.
- [27] 王超, 张振忠, 江成军, 等. 不同分散剂对纳米零价铁分散性能的影响[J]. *铸造技术*, 2007, 28(5): 614–617.
WANG Chao, ZHANG Zhen-zhong, JIANG Cheng-jun, et al. Effect of different dispersants on dispersion capability of nano-sized iron powders[J]. *Foundry technology*, 2007, 28(5): 614–617.
- [28] 王雪, 丁庆伟, 刘宏芳, 等. 不同分散剂作用下制备纳米零价铁及表征[J]. *太原科技大学学报*, 2010, 31(5): 432–435.
WANG Xue, DING Qing-wei, LIU Hong-fang, et al. Preparation and characterization of nanometer iron particles under different dispersing agents[J]. *Journal of Taiyuan University of Science and Technology*, 2010, 31(5): 432–435.

- [29] Wei Y T, Wu S C, Yang S W, et al. Biodegradable surfactant stabilized nanoscale zero-valent iron for in situ treatment of vinyl chloride and 1,2-dichloroethane[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 211-212: 373-380.
- [30] Wei Y T, Wu S C, Chou C M, 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: 131-140.
- [31] Chatterjee S, Lim S R, Woo S H. Removal of reactive black 5 by zero-valent iron modified with various surfactants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 160: 27-32.
- [32] 赖文忠, 王 鹏, 赵 威, 等. 液相热分解纳米零价铁镍合金的形貌可控合成及其磁学性能研究[J]. *无机化学学报*, 2005, 25(10): 1703-1710.
- LAI Wen-zhong, WANG Peng, ZHAO Wei, et al. Thermolysis synthesis of shape-controlled Fe-Ni alloy nanoparticles and magnetic property[J]. *Chinese journal of inorganic chemistry*, 2005, 25(10): 1703-1710.
- [33] 骆永明. 中国主要土壤环境问题及对策[M]. 南京: 河海大学出版社, 2008.
- LUO Yong-ming. Soil environmental problems and solutions in China [M]. Nanjing: Hehai University Press, 2008.
- [34] Singh R, Misra V, Singh R P. Synthesis, characterization and role of zero-valent iron nanoparticle in removal of hexavalent chromium from chromium-spiked soil[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2011, 13: 4063-4073.
- [35] Singh R, Misra V, Singh R P. Removal of Cr(VI) by nanoscale zero-valent iron(nZVI) from soil contaminated with tannery wastes[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2012, 88: 210-214.
- [36] Xu Y H, Zhao D Y. Reductive immobilization of chromate in water and soil using stabilized iron nanoparticles[J]. *Water Research*, 2007, 41: 2101-2108.
- [37] Chrysoschoou M, Johnston C P, Dahal G. A comparative evaluation of hexavalent chromium treatment in contaminated soil by calcium polysulfide and green-tea nanoscale zero-valent iron[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 201-202: 33-42.
- [38] Franco D V, Silva L M Da, Jardim W F. Reduction of hexavalent chromium in soil and ground water using zero-valent iron under batch and semi-batch conditions[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2009, 197: 49-60.
- [39] Xiong Z, He F, Zhao D Y, et al. Immobilization of mercury in sediment using stabilized iron sulfide nanoparticles[J]. *Water Research*, 2009, 43(20): 5171-5179.
- [40] Tang C L, Zhang Z Q, Sun X N. Effect of common ions on nitrate removal by zero-valent iron from alkaline soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 231-232: 114-119.
- [41] Gu B, Liang L Y, Cameron P, et al. Degradation of trichloroethylene (TCE) and polychlorinated biphenyls (PCBs) by Fe and Fe-Pd bimetals in the presence of surfactants and cosolvents[C]. International Containment Technology Conference and Exhibition, St. Petersburg, FL (United States), 9-12 Feb 1997; Other Information: PBD: [1997].
- [42] He F, Zhao D Y, Liu J C, et al. Stabilization of Fe-Pd nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for enhanced transport and dechlorination of trichloroethylene in soil and groundwater[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46: 29-34.
- [43] 王 萌, 陈世宝, 李 娜, 等. 纳米材料在污染土壤修复及污水净化中应用前景探讨[J]. *中国生态农业学报*, 2010, 18(2): 434-439.
- WANG Meng, CHEN Shi-bao, LI Na, et al. A review on the development and application of nano-scale amendment in remediating polluted soils and waters[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2010, 18(2): 434-439.
- [44] Quinn J, Geiger C, Clausen C, et al. Field demonstration of DNAPL dehalogenation using emulsified zero-valent iron[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(5): 1309-131.
- [45] Tratnyek P G, Johnson R L. Nanotechnologies for environmental cleanup[J]. *Nanotoday*, 2005, 1: 44-48.
- [46] Varanasi P, Fullana A, Sidhu S. Remediation of PCB contaminated soils using iron nano-particles[J]. *Chemosphere*, 2007, 66: 1031-1038.
- [47] Satapanajaru T, Anurakpongsoatorn P, Pengthamkeerati P, Boparai H. Remediation of atrazine-contaminated soil and water by nano zero-valent iron[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2008, 192: 349-359.
- [48] Lal R. Promise and limitations of soils to minimize climate change[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2008, 63: 13A-118A.
- [49] Watanabe T, Murata Y, Nakamura T, et al. Effect of zero-valent iron application on cadmium uptake in rice plants grown in cadmium-contaminated soils[J]. *Journal of Plant Nutrition*, 2009, 2: 1164-1172.
- [50] Cullen L G, Tilston E L, Mitchell G R, et al. Assessing the impact of nano- and micro-scale zerovalent iron particles on soil microbial activities: Particle reactivity interferes with assay conditions and interpretation of genuine microbial effects[J]. *Chemosphere*, 2011, 82: 1675-1682.
- [51] Temsah Y S El, Joner E J. Ecotoxicological effects on earthworms of fresh and aged nano-sized zero-valent iron(nZVI) in soil[J]. *Chemosphere*, 2012, 89: 76-82.
- [52] Singh R, Misra V, Singh R P. Synthesis, characterization and role of zero-valent iron nanoparticle in removal of hexavalent chromium from chromium-spiked soil[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2011, 13: 4063-4073.