

岳宗恺, 周启星. 纳米材料在有机污染土壤修复中的应用与展望[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(10):1929-1937.

YUE Zong-kai, ZHOU Qi-xing. Application of Nanomaterials to Remediation of Soil Contaminated by Organic Pollutants: A Review [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(10):1929-1937.

纳米材料在有机污染土壤修复中的应用与展望

岳宗恺, 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 300350)

摘要: 工农业发展过程中排放入土壤中的高毒性有机污染物可以通过食物链进入人体, 并产生富集作用, 对人体存在致突变、致畸和致癌的潜在危害。近几年, 纳米材料因其巨大的比表面积和良好的催化反应活性逐渐成为有机污染土壤修复的研究热点。通过对金属类纳米材料及其改性技术、碳基纳米材料和聚合类纳米材料等典型纳米材料在有机污染土壤修复中研究进展的综述, 对纳米材料在土壤介质中能够发挥实用性所需的性质予以归纳总结, 并对未来纳米材料的合成及应用进行了展望, 以期对修复有机污染土壤的相关纳米材料研究提供参考。

关键词: 纳米材料; 有机污染物; 土壤修复; 环境保护

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2017)10-1929-09 doi:10.11654/jaes.2017-0330

Application of Nanomaterials to Remediation of Soil Contaminated by Organic Pollutants: A Review

YUE Zong-kai, 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 300350, China)

Abstract: With the development of the industrial and agricultural sectors, highly toxic organic pollutants are being discharged into the soil. These pollutants pose potential mutagenic, teratogenic, and carcinogenic hazards, and may accumulate in the human body through the food chain. In recent years, nanomaterials have become a research hotspot in the field of soil remediation, especially with regard to organic pollutants, because of their large specific surface areas and excellent catalytic activities. In this review, the recent development and application of metallized nanomaterials and modified techniques, carbon-based nanomaterials, and polymeric nanomaterials were assessed; nanomaterial properties necessary for remediating soil contaminated with organic pollutants were summarized; and the synthesis and future directions of nanomaterial application were forecasted. This study could serve as a reference for future research on nanomaterials for the remediation of soil contaminated by organic pollutants.

Keywords: nanomaterials; organic pollutants; soil remediation; environmental protection

伴随着工农业生产过程, 农药以及多氯联苯(PCBs)、多环芳烃(PAHs)和石油烃等典型有机污染物被排入土壤环境, 因其隐蔽性、滞后性和长期性等特点, 人们一度忽视它们所产生的环境危害^[1-2]。大多数有机污染物具有水溶性差、难降解和高毒性等特

点, 改变正常的土壤结构和功能, 弱化土壤的生产能力, 并通过生物富集作用对人体产生致突变、致畸和致癌的潜在危害^[3-4]。近年来, 有机污染土壤修复研究引起了人们的广泛关注, 传统有机污染土壤修复包括物理修复技术、化学修复技术和生物修复技术等^[3]。物

收稿日期: 2017-03-10 录用日期: 2017-06-15

作者简介: 岳宗恺(1987—), 男, 博士研究生。E-mail: yzkai0918@163.com

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

基金项目: 国家 863 重大课题(2013AA06A205); 国家自然科学基金面上项目(21677080)

Project supported: The National High Technology Research and Development Program of China(2013AA06A205); The General Program of the National Natural Science Foundation of China(21677080)

理修复技术主要包括气相抽提技术和热解吸等,气相抽提技术成本低、可操作性强,能够进行原位修复,但是对低挥发性有机物的处理效果较差且后期处理效率低^[5-6];热解吸工艺简单、周期短,处理挥发性和半挥发性有机污染物效率较高,但该技术耗费能源,破坏原有土壤结构和生态系统,不适用于大范围应用^[7]。化学修复技术主要包括土壤淋洗和化学氧化还原技术等,这些技术对面积小和污染重的土壤修复效果较好,但对渗透性差的土壤修复效果不明显,会破坏原有的土壤结构和生态系统,亦有引起二次污染的潜在危害^[4]。生物修复技术包括植物修复和微生物修复技术等,尽管具有物理修复和化学修复技术无可比拟的优越性,费用较低,是环境友好型修复技术,但修复时间长,且任何一种技术都不能很好地对有机物污染土壤进行单独修复^[2,8]。这些传统修复技术的缺点严重制约了有机污染土壤修复的效率和发展的。

随着科技的发展和科技人员对修复技术的不断创新,纳米材料(粒径为1~100 nm)修复技术作为一种高效、经济的有机污染土壤修复技术为人们提供了新的研究机遇。与传统有机污染土壤的修复技术相比,纳米材料具有巨大的比表面积、超强的吸附螯合能力和优秀的催化活性,使得纳米材料修复技术克服了传统修复技术的部分缺点,在有机污染土壤修复中表现出极高的修复效率^[9-11]。近年来,环境友好型纳米材料修复有机污染土壤的研究已成为国内外关注的热点,主要集中在纳米材料的制备、结构表征、污染物去除机制和去除效率等方面^[8,12-13]。本文综述了目前国内外纳米材料去除土壤有机污染物的研究进展,总结了纳米材料能够发挥实用性所具备的性质,以期今后纳米材料修复有机污染土壤研究提供借鉴。

1 纳米材料在有机污染土壤修复中的应用

1.1 金属类纳米材料及其改性技术

1.1.1 纳米零价铁(Nanoscale zero-valent iron, nZVI)

nZVI 因具有修复费用低,环境扰动小和健康风险低等优良特点被广泛应用于有机污染水体和土壤的修复领域^[1,14]。nZVI 的比表面积可以高达 $140 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,而传统的颗粒铁粉只有 $1.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ^[15]。与传统的颗粒铁粉相比,nZVI 具有粒径小、比表面积大、表面吸附能力强、反应活性强、高还原效率和高还原速率等优点^[3,16]。Wang 等^[17]研究发现,nZVI 对三氯乙烯(TCE)和 PCBs 的还原脱氯速率常数是传统颗粒铁粉的 10~100 倍。Reddy 等^[18]在应用 nZVI 和传统颗粒铁粉降解

土壤中的毒死蜱时发现,nZVI 的降解率为 90%,而传统颗粒铁粉的降解率仅为 32%。

nZVI 降解有机污染物主要通过吸附和还原作用。在降解的初始阶段,nZVI 因其巨大的比表面积具有强的吸附能力,在反应体系中 nZVI 发生电极反应,产生亚铁离子(Fe^{2+})和氢气(H_2),在降解过程中,具有强还原能力的 nZVI、 Fe^{2+} 和 H_2 作为还原剂提供电子,与环境中的有机污染物发生反应,并将其转化为对环境相对无害的小分子^[19-20]。Reddy 等^[18]研究还发现,nZVI 可在 10 d 内通过水解作用和还原脱氯作用降解土壤中 90%的毒死蜱;Satapanajaru 等^[21]认为,nZVI 在 1 个月内主要通过还原脱氯作用降解了 52%的莠去津($0.02 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。Chang 等^[22-23]发现,增加 nZVI 的浓度可以有效提升其对莠的降解效率,并在降解的过程中产生氢氧化物,将土壤的 pH 值从 4.8 增加到 8.5,氧化还原电位从 +400 mV 变为 -500 mV,形成更利于降解有机污染物的强还原环境。

一般认为作为电子供体的 nZVI 需要在缺氧环境中才能还原分解有机污染物,溶解氧或水的存在会降低其反应活性和降解效率^[3]。但是 Gomes 等^[24]发现,即使反应体系存在空气和水,nZVI 仍可以在短时间内降解接近 80%的草达灭农药污染物;Joo 等^[25]在研究 nZVI 降解除草剂草达灭时发现,在无氧条件下的脱氯率很低,但在有氧条件下 3 h 内降解率可达 70%,脱氯率远高于无氧环境,因此推测其反应机制为氧化反应。目前对类似情况的解释主要为:在富氧环境中 nZVI 表面被氧化,形成“氧化铁/氢氧化铁”外壳,这层外壳可以有效地吸附有机污染物,并为铁与污染物提供有效的电子转移通道,此外 nZVI 会在反应过程中形成羟基自由基($\text{OH}\cdot$)和过氧化氢(H_2O_2)降解有机污染物^[24-25]。

1.1.2 改性纳米零价铁

尽管 nZVI 在降解土壤有机污染物时表现出强的吸附和还原脱氯性能,但是裸露的 nZVI 容易发生团聚,易被介质中的水或溶解氧氧化并形成钝化层,甚至有些 nZVI 会在氧化环境中发生自燃,导致其在土壤中的反应活性和迁移能力迅速降低,最后难以达到降解目标有机污染物的目的^[26-27]。Comba 等^[28]通过分析 112 个现场修复实例发现,裸露 nZVI 对污染物的修复效果只有 65%,明显小于预期修复效果。因此人们通过改性的方式提高 nZVI 的稳定性、迁移能力和反应活性,目前研究最多且表现优异的改性方式主要包括表面包覆钝化、聚合物表面修饰、固相负载和双

金属复合等^[3]。

表面包覆钝化是针对裸露型 nZVI 易被氧化的缺点进行的改性方法,使用氧化铁、聚合物、二氧化硅或活性炭等进行包覆,防止 nZVI 被氧化和团聚。李勇超等^[29]合成了由二氧化硅包覆的钝化 nZVI 复合材料,与未包覆的 nZVI 相比具有更好的分散性。若包覆的材料是亲脂性材料,那么形成的复合材料与有机污染物的亲和力会明显提升,在有机相中的分散性和迁移能力会大大提高。Berge 等^[30]利用乳化液包覆的 nZVI 和裸露型 nZVI 分别降解 TCE, 均能得到以乙烯为主的副产物且降解速率相当,重要的是乳化液包覆的 nZVI 在多孔介质中的迁移能力有所提高。但是,经过乳化液修饰的 nZVI 相对黏度较高,容易粘附在目标污染物区域外的颗粒物上,在实施时需要高压注射,这一过程会影响 nZVI 复合材料乳化液外层的稳定性。

聚合物表面修饰是通过聚合物或聚合电解质修饰 nZVI 的表面,其原理是通过提高位阻和电荷斥力增强纳米材料的分散性,并提高 nZVI 在土壤中的稳定性和迁移能力^[31]。由于土壤颗粒一般带有负电荷,当整体环境 pH 值为中性时,土壤内含水物质表面会带有负电荷,经过修饰后带有正电荷的 nZVI 会受到静电引力的影响吸附在土壤颗粒或者含水物质表面,降低了 nZVI 的迁移能力,因此只有经过带负电荷聚合物或聚合电解质修饰的 nZVI 才能应用到实际修复过程中^[10,14]。通常来说,nZVI 表面添加的修饰剂越多,与环境间的电斥力就越大,材料也就越稳定^[32]。考虑到小分子量的修饰剂容易被微生物降解和脱附,经大分子量的聚合物或聚合物电解质修饰的纳米材料会更稳定^[33]。Saleh 等^[32-33]设计了 nZVI-聚甲基丙烯酸-聚甲基丙烯酸甲酯-聚苯乙烯磺酸复合纳米材料,聚甲基丙烯酸可以强烈吸附在被氧化的 nZVI 表面,聚甲基丙烯酸-聚甲基丙烯酸甲酯保证了 nZVI 的疏水性,避免被土壤中的溶解氧或水氧化,从而维持了 nZVI 的稳定性。聚苯乙烯磺酸提供了强大的电斥力,避免 nZVI 吸附到环境中的负电颗粒上,这种多层修饰比单独聚苯乙烯磺酸修饰的 nZVI 更稳定。实验证明,多层修饰的 nZVI 静置 7 h 后仍有 60%保持稳定,而只经过聚苯乙烯磺酸修饰的 nZVI 为 40%,未经修饰的 nZVI 在 1 h 内即完全沉淀^[31,33]。通常情况下,在合成 nZVI 之后添加修饰剂进行修饰会降低 nZVI 的反应活性,相反,在合成前针对性添加修饰剂会增加反应活性,其原因是合成前加入修饰剂使 Fe^{2+} 与聚合物携带的官能团形成稳定的配合物,阻止大粒径

nZVI 的成核和凝聚, Fe^{2+} 与官能团的相互作用越强、结合密度越大,聚合物的分子量越大,所形成的 nZVI 复合物粒径就越小^[31,34]。

固相负载是将 nZVI 负载到硅、碳或树脂等固体载体上,降低 nZVI 的团聚并提升其在多孔介质中的迁移能力^[35]。试验表明,在相同反应时间内,单独使用 nZVI 降解阿莫西林的效率为 81.7%,而经过膨润土负载的 nZVI 对阿莫西林降解效率增大至 92.7%,比负载前提高 11.0%^[36]。刘凯等^[37]用有机改性蒙脱石(CMt)为载体制备出固体负载型 nZVI,促进了 nZVI 的迁移能力,明显增强了 nZVI 对 4-氯酚的降解能力。

双金属复合是在裸 nZVI 表面附着一种贵金属,其合成主要利用还原沉积作用来完成。目前常见的双金属复合纳米材料为 Ni/Fe、Pt/Fe 和 Pd/Fe 等,这些复合物可以减缓 nZVI 的氧化过程,有助于其活性的保持,同时以 Fe 作为电子供体,Ni、Pt 和 Pd 等贵金属作为催化剂,大幅提升了 nZVI 降解有机污染物的速率。另外,两种金属间的电位差可以在材料表面形成原电池促进电子转移,减少二次污染副产物的形成,使降解更彻底^[3,10,38]。Elliott 等^[39]使用 Pd/Fe 降解有机氯污染物时发现,Pd 的催化作用促进了 nZVI 的还原脱氯效率,降解速率是单独使用 nZVI 时的 50 倍以上,并且 Pd/Fe 处理后的降解产物甲烷占 74%,而 nZVI 的主要产物为乙醚(62%)。但是双金属复合 nZVI 也有其应用限制,昂贵的贵金属导致合成成本升高,实际应用价值降低,对土壤环境引入重金属会影响微生物的生长,是对环境不利的选择,同时也存在通过食物链富集影响人类健康的潜在威胁^[40-41]。

经过不同改性方法制备的 nZVI 具有不同的理化性质,在有机污染土壤修复过程中表现出不同的稳定性、反应活性和迁移能力。表面包覆钝化在防止 nZVI 被氧化及团聚的同时降低了 nZVI 在土壤中的迁移能力^[30];聚合物表面修饰能够提高 nZVI 的稳定性及在土壤中的迁移能力,但在添加修饰剂时需考虑修饰剂的性质,合成 nZVI 之后的修饰会降低 nZVI 的反应活性^[31,34];固相负载能够提高 nZVI 在土壤中的迁移能力,降低其在环境中的团聚^[35];双金属复合能够大幅提高 nZVI 的降解速率并使降解更完全,但贵金属价格昂贵限制其大量生产,同时贵金属添加到土壤中后影响微生物的生长,并可通过生物富集影响人类健康^[40-41]。因此,使用改性 nZVI 修复有机污染土壤时,应根据污染物类型和土壤性质选择合适的改性方法,在保证 nZVI 稳定性、反应活性和迁移能力的同

时,尽量避免对环境造成二次污染。

1.1.3 纳米二氧化钛(TiO₂)

纳米材料光催化降解土壤有机污染物技术是一种新型的处理技术,对多种有机物有明显的降解效果,其安全、高效的特征为土壤有机污染物的降解提供了良好的途径^[42]。具有能带结构的纳米 TiO₂ 能够吸收波长低于 387 nm(3.2 eV)的紫外光的辐射能量,价带上的电子受到激发跃迁至导带,在导带上形成高活性电子,同时在价带上生成带正电的空穴,电子-空穴可以与吸附在纳米 TiO₂ 表面的溶解氧、氢氧根或水分子发生一系列的化学反应最终生成羟基自由基和超氧离子,以此氧化分解有机污染物^[43-44]。在自然条件下,直接的光降解作用被限制在土壤表面,添加纳米 TiO₂ 可以提高土壤表面 4~10 cm 处有机污染物的降解效率^[45]。不同能量光照下,纳米 TiO₂ 降解有机污染物得到的降解产物不同。Zhao 等^[46]使用 20 mg·g⁻¹ 的纳米 TiO₂ 降解 0.001 2 mg·g⁻¹ 的 2,2-双(4-氯苯基)-1,1,1-三氯乙烷(p,p'-DDT)时发现,在紫外光下的降解产物为 2,2-双(4-氯苯基)-1,1,1-二氯乙烯(DDE)和二氯二苯二氯代甲烷(DDD)且降解率为 27%,但在可见光下的降解产物仅为 DDD 且降解率为 8%,在可见光下发生的是脱氯作用,而在紫外光的作用下是脱氯化氢作用,表明能量是纳米 TiO₂ 光降解有机污染物的重要因素。虽然自然条件下难以改变光照的能量,但是可以通过改变纳米 TiO₂ 的禁带宽度,降低光降解时受激发所需要的能量来实现可见光下纳米 TiO₂ 对有机污染物的高效降解^[10]。

与 nZVI 相比,纳米 TiO₂ 通过自由基反应将有机污染物氧化分解为 CO₂ 和 H₂O 等无害物质,并可将环类物质氧化开环,但是这种自由基反应没有选择性,会优先降解高浓度的有机污染物,而低浓度高毒性有机污染物得不到有效降解^[47]。因此,可以通过改性的方式使纳米 TiO₂ 选择性吸附并优先降解低浓度高毒性的有机污染物^[9]。

1.1.4 改性纳米二氧化钛

在实际应用中单纯的纳米 TiO₂ 存在光吸收波长窄、太阳能利用率低和量子效率低等缺点,这些不足之处可以通过对纳米 TiO₂ 的改性来弥补。对纳米 TiO₂ 的改性一般包括:表面电荷调控、禁带宽度调控、有机配体改性和固相负载等^[9]。

表面电荷调控是将纳米 TiO₂ 表面带有正、负电荷与带有异性电荷的有机污染物异性相吸,从而达到选择性降解目标有机污染物的目的。其方法包括:通

过化学处理将纳米 TiO₂ 与带电材料杂化,使其表面带有正、负电荷;通过调整土壤环境体系的 pH 值,当 pH>6.5(TiO₂ 等电点)时 TiO₂ 表面带负电,pH<6.5 时 TiO₂ 表面带正电,以此选择性吸附带有异性电荷的污染物并进行光催化降解^[48]。

禁带宽度调控一般可通过金属离子的掺杂来完成,这一过程可以有效地使纳米 TiO₂ 光响应范围产生红移,降低光降解时受激发所需要的能量^[10]。Kadam 等^[49]利用微波法将金属 Sn(0.25%)掺杂在纳米 TiO₂ 表面,使纳米材料的光响应范围产生明显红移,在太阳光下 120 min 内降解了 95%的甲基橙,降解效率比单独使用纳米 TiO₂ 时高出 7 倍。

有机配体改性是利用精氨酸、β-环糊精或八烷基三乙氧基硅烷(C8)等对纳米 TiO₂ 直接进行改性,修饰上的分子与目标污染物有特异相互作用,从而对目标污染物实现选择性吸附降解。Ahn 等^[50]利用精氨酸中羧基与纳米 TiO₂ 间的配位作用将精氨酸嫁接在纳米 TiO₂ 表面,再利用精氨酸与硝基类化合物硝基的分子间作用力,选择性吸附硝基类化合物如对硝基苯酚,从而实现对这一类化合物的选择性降解。

固相负载是将纳米 TiO₂ 固定到硅胶、活性炭、高聚物、氧化铝或沸石分子筛等多孔吸附剂载体上,合适的载体可以增加发生反应的有效比表面积、提供合适的孔结构、提高热稳定性和抗毒性能等^[9]。Calza 等^[51]研究发现,小分子污染物易进入微孔分子筛ETS-10(钛硅酸盐分子筛)的孔道被保护起来,大分子污染物不易进入孔道而被降解,在催化降解苯酚和 2,3-二羟基萘酚(2HPP)的混合物时,降解 2HPP 的速率是降解苯酚的 56 倍,而利用 HF 处理后的微孔分子筛,降解 2HPP 的速率是降解苯酚的 127 倍,主要原因是小分子的苯酚可以进入分子筛孔道受到保护,2HPP 这样的大分子未能进入分子筛孔道而被降解,从而实现了选择性光催化降解。这是目前设计选择性光催化剂的较好思路之一。

1.1.5 纳米氧化锌(ZnO)

纳米 ZnO 具有与纳米 TiO₂ 相似的光催化能力,在光照下可以降解和矿化有机污染物,甚至对某些染料的降解效率高于纳米 TiO₂。陈宗保^[52]使用不同形貌的纳米 ZnO 降解对硫磷、甲基对硫磷和三硫磷,并与纳米 TiO₂ 的降解进行对比发现,纳米 ZnO 比纳米 TiO₂ 表现出更优的降解能力,且网状结构比粒状结构降解效果更好。但是纳米 ZnO 在光催化过程中会发生光腐蚀,且分散性较差影响其实际应用。

1.2 碳基纳米材料

大量新兴的碳基纳米材料如富勒烯(C_{60})、碳纳米管(CNTs)和石墨烯等具有高孔隙率、巨大的比表面积、疏水性、 π 电子系统共轭和独特的结构形态等特点,它们对许多强疏水性和非极性有机污染物(如PAHs,PCBs,二噁英等)有很强的吸附亲和力^[3,53]。

C_{60} 可以作为有机污染物的疏水性载体促进有机污染物在土壤中的迁移效率。虽然 C_{60} 在水中的溶解度仅为 $1.3 \times 10^{-5} \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,但通过有机溶剂转移、超声或长时间机械搅拌等方法可以在水中形成稳定高浓度的 C_{60} 胶体^[54]。Zhang等^[55]研究表明, C_{60} 在较低的浓度下就能提升2,2',5,5'-PCB和菲在沙质土壤中的迁移能力。

CNTs作为一维碳基纳米材料,其碳原子呈六边形排列,并构成数层到数十层的同轴圆管,根据CNTs中碳的层数可以分为单臂碳纳米管(SWCNTs)和多臂碳纳米管(MWCNTs)。CNTs对有机污染物有很好的吸附效果,污染物通常附着在管道的外表面或两个相邻管之间的通道内。Long等^[56]发现,在低浓度下吸附到CNTs上二噁英的量比活性炭要高 10^{34} 倍。Fang等^[57]发现,使用 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ MWCNTs作为载体可以显著提高 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 菲在土壤中的迁移能力。但是MWCNTs比富勒烯的吸附能力弱,部分被吸附到MWCNTs表面的有机污染物会在迁移时被解吸出来,吸附能力可以通过增加表面官能团(羟基、羰基和羧基等)的数量得到提升,Chen等^[58]发现氧化后的CNTs吸附许多极性有机污染物的能力比吸附非极性有机污染物的能力高出好几个数量级。

石墨烯是一种新型二维碳基纳米材料,具有巨大的比表面积(理想的石墨烯为单层结构,理论比表面积高达 $2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),石墨烯与有机污染物之间可以形成 π - π 键,使得石墨烯对有机污染物具有超强的吸附能力^[3]。同时,功能化的石墨烯如氧化石墨烯其表面官能团可以进一步提升吸附能力。Qi等^[59]通过实验发现, $5.3 \sim 20.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 氧化石墨烯可显著提升1-萘酚的迁移能力,但对菲的迁移能力提升不大,原因可能是氧化石墨烯与1-萘酚有更强的极性相互作用。

尽管碳基纳米材料有很多的优点,但其存在潜在的毒性,特别是表面携带的小分子亲水性基团如羟基和羧基可能增加有机污染物的溶解性和生物相容性,导致有机污染物毒性增强。同时,生产及应用的高成本也是限制其现场实验和应用的另一个因素。

1.3 聚合类纳米材料

聚合类纳米材料具有非常稳定的形态结构,可以通过选择聚合物的方式和聚合单体的方式来制备,并且可以通过控制尺寸和粒径的统一性使聚合类纳米材料在具有小尺寸效应、表面效应及量子隧道效应的同时还具有其他特定的功能。内部亲油、表面亲水的双亲性纳米聚合物由于其独特结构,不仅能有效去除土壤中的疏水性有机污染物,而且不易被土壤颗粒吸附,从而避免了纳米聚合物在修复土壤有机物时浓度的降低,更适合长期使用^[3]。Tungittiplakorn等^[60]合成双亲性纳米聚合物——聚亚胺酯(APU)并研究发现,APU纳米聚合物能够加速PAHs等污染物与土壤颗粒的解吸过程,提高污染物在土壤中的迁移能力,从而达到去除土壤中PAHs等污染物的目的。

2 纳米材料在土壤介质中所需的性质

纳米材料的尺寸介于原子、分子和宏观体系之间,具有独特的表面效应、体积效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应,在催化降解水体有机污染物中已有广泛的研究和应用,但在有机污染土壤修复中的应用相对较少。考虑到污染物在土壤介质中表现出异于水体中的性质,同时土壤环境相对复杂,难以直接使用在有机污染水体修复中表现优秀的纳米材料,在纳米材料的设计过程中应考虑其在土壤介质中所应具有的性质。

2.1 反应活性

纳米材料能够高效降解土壤有机污染物得益于其与有机污染物之间的高反应活性。但是,当土壤介质中存在土壤颗粒-水-溶解氧的氧化环境时,具有高反应活性的纳米材料容易被氧化,改变其原有的理化性质并迅速降低反应活性。如nZVI裸露在空气中极易被氧化,形成的钝化层会降低nZVI的反应活性,限制了其在土壤介质中的应用。Sohn等^[61]将合成的nZVI暴露在空气中3、30、60 d后发现,纳米材料表面形成了氧化物/氢氧化物的钝化层,使其反应活性大为降低。nZVI去除有机污染物的效率会随着反应的进行大幅降低,Darko-Kagya等^[62]使用nZVI降解2,4-二硝基甲苯时发现,nZVI在1 d内可以降解96%的2,4-二硝基甲苯,而在形成钝化层后的13 d内仅降解了3%。对纳米材料进行表面改性钝化或添加贵金属形成双金属复合纳米材料可以避免纳米材料的氧化^[3]。

活性位点的数量是纳米材料降解污染物的关键

因素,活性位点数量的减少会降低纳米材料的反应活性。Tratnyek 等^[63]认为,动植物体分解形成的天然有机物所携带的羧基基团在铁氧化物表面有很强的吸附能力,吸附的天然有机物会阻塞 nZVI 的活性位点而使纳米材料的反应活性降低。另外,减少纳米材料的非活性位点也会影响纳米材料的吸附性能,从而影响纳米材料与有机污染物间的反应活性,在使用 nZVI 降解环境中的有机卤化物时,一些不与 nZVI 反应的有机物如甲苯、苯乙烷和二甲苯等会竞争性地吸附在 nZVI 表面,改变 nZVI 的表面性质并降低其降解有机卤化物的能力。Dries 等^[64]研究发现,二甲苯吸附在 nZVI 的非活性位点上使 TCE 的吸附率降低 73%,从而降低了 nZVI 对 TCE 去除效率。一些降解过程的中间产物或者金属沉淀会包裹在纳米材料的表面,减少纳米材料的有效位点数量。如 Li 等^[65]使用 nZVI 降解 TCE 时发现,当 Zn 作为共存污染物时,Zn 的还原反应会与 TCE 的还原脱卤反应竞争环境中的电子,同时铁氧化物对 Zn 的表面络合作用阻塞了 nZVI 的表面活性位点,使 TCE 的降解速率减慢 2~4 倍。因此,减小粒径大小和提高相对反应活性位点数量能够提升纳米材料的反应活性。

2.2 稳定性

只有能够在土壤介质中稳定的纳米材料才能保持原有的形貌,避免发生团聚和反应活性位点数量的减少,保证纳米材料在土壤介质中的高分散性,才能使纳米材料充分接触到土壤中的有机污染物并发挥降解作用。但是合成的纳米材料尤其是未经过任何表面修饰的纳米材料易发生团聚并吸附在土壤颗粒上,导致纳米材料在土壤中的迁移能力大为降低,减少了纳米材料与有机污染物的接触几率。

目前,土壤介质中电解质影响纳米材料稳定性和迁移能力的原理可以用 Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) 理论来解释^[66-67]。在分散介质中,DLVO 理论通过颗粒物间的范德华力和双电层力来评估纳米材料的团聚状态。范德华力是由两物体瞬时偶极间的相互作用(通过介质传递)而产生,其大小依赖于相互作用表面、介质的密度和极化性。纳米材料一般都带有电荷,相同电荷材料间存在相互排斥力,其大小决定于纳米材料表面的电荷数目、介质中电解质溶液的离子强度、pH 值、材料颗粒大小和相互之间的距离。Espinasse 等^[68]认为, C_{60} 在多孔介质中的迁移和沉积受到离子强度的影响, C_{60} 与带有负电荷的土壤颗粒间的双电层斥力因溶液中离子强度的增加而

降低,使得更多纳米材料能够沉积到土壤颗粒表面。

对于磁性纳米材料来说,决定其团聚与否的关键因素是其本身带有的磁力大小,当纳米材料间的磁力起到了支配时易发生团聚^[9]。O'Carroll 等^[69]认为,高磁性的 nZVI 在 2~15 min 内就发生明显的团聚现象,并在 30 min 内完全沉降。相反,Liu 等^[70]报道,非磁性的赤铁矿纳米材料在水中表现出更好的分散性能。纳米材料在土壤中的分散性受到粒径大小、材料表面性能、介质中的浓度、溶剂的化学性质和土壤本身质地的影响,要使纳米材料达到高分散的状态,可以应用分散剂使纳米材料在介质中形成稳定的混悬液,或者应用聚合物、天然有机材料和表面活性剂等对纳米材料进行表面修饰。表面修饰的方法因为容易改变纳米材料的表面电荷和水合粒径,从而减小颗粒间的作用力,是一种经济实用的改性方法。Pan 等^[71]用腐植酸修饰磁铁矿纳米材料,使纳米材料的零电荷电势从 7 减小到 3 以下,提升了纳米材料的稳定性。虽然通过表面有机修饰可以有效地提升纳米材料的稳定性,但是部分生物可降解的修饰剂可以被部分降解,尤其是分子量较小的有机配体更容易发生这种现象^[9]。因此,分析纳米材料有机配体的解吸率和生物可利用率将成为土壤修复中的热点和研究方向。

2.3 迁移能力

影响纳米材料在土壤中迁移能力的因素一般包括颗粒物的布朗运动、介质的吸附截留作用和颗粒物的重力沉降。通常情况下,颗粒物的布朗运动在迁移中起到主导作用,但是当纳米材料的粒径大于 400 nm 时重力沉降作用将在纳米材料的迁移中占据支配地位^[72]。Tratnyek 等^[73]通过注射 nZVI 的方式对污染土壤进行修复,当利用注射方式修复有机污染土壤时,纳米材料从注射点迁移到目标污染区才能发挥降解作用,因此纳米材料在土壤中的迁移能力成为修复的关键因素。提高纳米材料在土壤中迁移能力的方法主要包括渗透、水压致裂、化学配体促进和动电学效应等^[9]。渗透主要存在于高渗介质中;水压致裂应用于低渗有裂隙的介质,纳米材料的迁移能力随着注射压力的升高有显著的提升;化学配体可改变纳米材料的疏水性,减少材料自身的团聚,减少土壤颗粒对纳米材料的吸附和截留,提升迁移能力。Cameselle 等^[73]研究表明,乳酸盐配体、酸性聚合物和环糊精修饰后的 nZVI 具有更好的迁移能力,10% 的乳酸铝可以有效地提升 nZVI 的迁移能力并使其具有最高的洗脱率;动电学效应可以提升纳米材料在低渗土壤如粘土中

的迁移能力, nZVI 在壤质存在电位差的情况下可将迁移距离从 0.25 m 提升到 25 m^[74]。

3 展望

在修复有机污染土壤的研究领域, 纳米材料降解有机污染物的过程中表现出强烈的表面吸附、氧化还原反应和催化降解性能, 具有传统修复技术难以比拟的修复效率。一般情况下, 纳米材料的高表面活性会导致纳米材料发生团聚和钝化, 影响纳米材料在土壤介质中的稳定性、反应活性和迁移能力, 因此发展出各种纳米材料的改性方法。在实际应用中应根据污染物的性质选择合适的纳米材料, 同时, 在设计纳米材料时应深入研究其修复机理和纳米材料在土壤环境中的实际行为, 探讨影响修复过程的关键性基团, 降低制备成本, 设计更为经济、高效的改性剂。这一思路将成为今后探讨的重要方向。

纳米材料修复水体有机污染物的案例较多, 种类也更为丰富, 在将其借鉴至有机污染土壤修复时应深入探讨土壤环境与水体环境的差异, 分析纳米材料能否继续发挥其作用。目前对于有机污染土壤修复的研究还多处于实验室研究阶段, 对于原位污染土壤的实施较少。因此在实际应用中, 应对每个污染场地认真考察, 明确污染物的类型和浓度、土壤基质的组成、孔隙度、渗透系数、地下水坡度 and 流速等, 针对性地制定修复策略, 并在实验室通过土柱实验系统模拟现场环境考察纳米材料的稳定性、反应活性和迁移能力, 评估出合适的纳米材料, 并确定投放地点、输送方式、投放浓度和投放周期等。

尽管纳米材料在有机污染土壤修复方面有很大的优势, 但人们对其潜在的环境风险知之甚少而且难以量化。纳米材料能否被微生物吸收, 是否干扰生物系统以及是否通过食物链富集影响人类健康还在研究中。因此, 当需要额外添加纳米材料降解有机污染物时, 应考虑其对微生物及人类健康的负面影响; 同时, 要避免纳米材料迁移至污染区外, 对新型纳米材料的生态毒性、运输和积累进行系统研究, 并建立监测和评估机制。此外, 部分纳米材料的高成本也限制了其在有机污染土壤修复中的应用, 应用天然原料等合成新一代低成本的纳米材料将成为未来研究的热点。

参考文献:

[1] 高园园, 周启星. 纳米零价铁在污染土壤修复中的应用与展望[J]. 农

业环境科学学报, 2013, 32(3):418-425.

GAO Yuan-yuan, ZHOU Qi-xing. Application of nanoscale zero-valent iron to contaminated soil remediation: A review[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(3):418-425.

[2] Megharaj M, Ramakrishnan B, Venkateswarlu K, et al. Bioremediation approaches for organic pollutants: A critical perspective[J]. *Environment International*, 2011, 37:1362-1375.

[3] Qi L, Chen X J, Zhuang J, et al. Decontaminating soil organic pollutants with manufactured nanoparticles[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23:11533-11548.

[4] Paria S. Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2008, 138:24-58.

[5] 刘惠, 陈奕. 有机污染土壤修复技术及案例研究[J]. 环境工程, 2015, 33:920-923.

LIU Hui, CHEN Yi. Organic contaminated soil treatment technologies and remediation practices[J]. *Environmental Engineering*, 2015, 33:920-923.

[6] Park G, Shin H S, Ko S O. A laboratory and pilot study of thermally enhanced soil vapor extraction method for the removal of semivolatile organic contaminants[J]. *Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 2005, 40:881-897.

[7] O'Brien P L, DeSutter T M, Casey F X M, et al. Implications of using thermal desorption to remediate contaminated agricultural soil: Physical characteristics and hydraulic processes[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2016, 45(4):1430-1436.

[8] Lukic B, Huguenot D, Panico A, et al. Importance of organic amendment characteristics on bioremediation of PAH-contaminated soil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(15):15041-15052.

[9] Gupta V K, Saleh T A. Sorption of pollutants by porous carbon, carbon nanotubes and fullerene: An overview[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2013, 20:2828-2843.

[10] 刘蕊, 周启星, 马奇英. 纳米材料在污染水体和土壤修复中的应用[J]. 生态学杂志, 2010, 29(9):1852-1859.

LIU Rui, ZHOU Qi-xing, MA Qi-ying. Applications of nanomaterials in remediation of contaminated water and soil: A review[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2010, 29(9):1852-1859.

[11] 郭凯璇, 冀文文, 尚中博, 等. 纳米材料修复铬污染土壤的研究进展[J]. 河南大学学报(自然科学版), 2016, 46(6):692-701.

GUO Kai-xuan, JI Wen-wen, SHANG Zhong-bo, et al. Research progress on remediation of hexavalent chromium contaminated soil by nano-materials[J]. *Journal of Henan University(Natural Science)*, 2016, 46(6):692-701.

[12] Mohmood I, Lopes C B, Lopes I, et al. Nanoscale materials and their use in water contaminants removal: A review[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20:1239-1260.

[13] Crane R A, Scott T B. Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 211:112-125.

[14] 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.
- [15] Chang M C, Shu H Y, Hsieh W P, et al. Using nanoscale zero-valent iron for the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soil[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2005, 55:1200-1207.
- [16] Reardon E J, Fagan R, Vogan J L, et al. Anaerobic corrosion reaction kinetics of nanosized iron[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42:2420-2425.
- [17] Wang C B, Zhang W X. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31:2154-2156.
- [18] Reddy A, Madhavi V, Reddy K, et al. Remediation of chlorpyrifos-contaminated soils by laboratory-synthesized zero-valent nano iron particles: Effect of pH and aluminium salts[J]. *Journal of Chemistry*, 2013, doi:10.1155/2013/521045.
- [19] Xie P C, Guo Y Z, Chen Y Q, et al. Application of a novel advanced oxidation process using sulfite and zero-valent iron in treatment of organic pollutants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 314:240-248.
- [20] Li L Y, Hu J W, Shi X D, et al. Nanoscale zero-valent metals: A review of synthesis, characterization, and applications to environmental remediation[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(18):17880-17900.
- [21] Satapanajaru T, Anurakpongatorn P, Pengthamkeerati P, et al. Remediation of atrazine-contaminated soil and water by nano zerovalent iron [J]. *Water Air Soil Pollution*, 2008, 192:349-359.
- [22] Chang M C, Kang H Y. Remediation of pyrene-contaminated soil by synthesized nanoscale zero-valent iron particles[J]. *Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 2009, 44:576-582.
- [23] Chang M C, Shu H Y, Hsieh W P, et al. Remediation of soil contaminated with pyrene using ground nanoscale zero-valent iron[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2007, 57:221-227.
- [24] Gomes H I, Fan G, Mateus E P, et al. Assessment of combined electro-nanoremediation of molinate contaminated soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 493:178-184.
- [25] Joo S H, Zhao D Y. Destruction of lindane and atrazine using stabilized iron nanoparticles under aerobic and anaerobic conditions; Effects of catalyst and stabilizer[J]. *Chemosphere*, 2008, 70:418-425.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] Comba S, Molfetta A D, Sethi R. A comparison between field applications of nano-, micro-, and millimetric zero-valent iron for the remediation of contaminated aquifers[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2011, 215:595-607.
- [29] 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.
- [30] Berge N D, Ramsburg C A. Oil-in-Water emulsions for Encapsulated delivery of reactive iron particles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(13):5060-5066.
- [31] Phenrat T, Saleh N, Sirk K, et al. Stabilization of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions by anionic polyelectrolytes adsorbed anionic polyelectrolyte layer properties and their effect on aggregation and sedimentation[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2008, 10:795-814.
- [32] Saleh N, Sirk K, Liu Y Q, et al. Surface modifications enhance nanoiron transport and NAPL targeting in saturated porous media[J]. *Environmental Engineering Science*, 2007, 24(1):45-57.
- [33] Saleh N, Kim H J, Phenrat T, et al. Ionic strength and composition affect the mobility of surface-modified Fe⁰ nanoparticles in water-saturated sand columns[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42:3349-3355.
- [34] Sakulchaicharoen N, O'Carroll D M, Herrera J E. Enhanced stability and dechlorination activity of pre-synthesis stabilized nanoscale FePd particles[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2010, 118:117-127.
- [35] Oleszczuk P, Kołtowski M. Effect of co-application of nano-zero valent iron and biochar on the total and freely dissolved polycyclic aromatic hydrocarbons removal and toxicity of contaminated soils[J]. *Chemosphere*, 2017, 168:1467-1476.
- [36] 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.
- [37] 刘凯, 庞志华, 李小明, 等. 有机蒙脱石负载纳米铁去除 4-氯酚的研究[J]. 环境科学学报, 2011, 31(12):2616-2623.
- LIU Kai, PANG Zhi-hua, LI Xiao-ming, et al. Investigation on the removal of 4-chlorophenol using nanoscale zero-valent iron supported on organomontmorillonite[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(12):2616-2623.
- [38] 程荣, 王建龙, 张伟贤. 纳米金属铁降解有机卤化物的研究进展[J]. 化学进展, 2006, 18(1):93-99.
- CHENG Rong, WANG Jian-long, ZHANG Wei-xian. The research progress in degradation of halogenated organic compounds by nano iron [J]. *Progress in Chemistry*, 2006, 18(1):93-99.
- [39] Elliott D W, Zhang W X. Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35:4922-4926.
- [40] Dien N T, Windt D W, Buekens A, et al. Application of bimetallic iron (BioCAT slurry) for pentachlorophenol removal from sandy soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 252/253:83-90.
- [41] 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, 19:550-558.
- [42] Chen X B, Mao S S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and application[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107

- (7);2891-2959.
- [43] 罗利军,王娟,潘学军,等. 二氧化钛选择性光催化降解有机污染物研究进展[J]. 化学通报, 2013, 76(4):332-337.
LUO Li-jun, WANG Juan, PAN Xue-jun, et al. Progress in selective degradation of organic contaminants by titanium dioxide[J]. *Chemistry Bulletin*, 2013, 76(4):332-337.
- [44] Shiraishi Y, Hirai T. Selective organic transformations on titanium oxide-based photocatalysts[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2008, 9(3):157-170.
- [45] Higarashi M M, Jardim W F. Remediation of pesticide contaminated soil using TiO₂ mediated by solar light[J]. *Catalysis Today*, 2002, 76:201-207.
- [46] Zhao X, Quan X, Zhao H M, et al. Different effects of humic substances on photodegradation of p, p'-DDT on soil surfaces in the presence of TiO₂ under UV and visible light[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, 167:177-183.
- [47] Yaron P. Preferential photodegradation: Why and how? [J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2006, 9(5/6):774-787.
- [48] Karpova T, Preis S, Kallas J. Selective photocatalytic oxidation of steroid estrogens in water treatment; Urea as co-pollutant[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 146(3):465-471.
- [49] Kadam A, Dhabbe R, Shin D S, et al. Sunlight driven high photocatalytic activity of Sn doped N-TiO₂ nanoparticles synthesized by a microwave assisted method[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(6):5164-5172.
- [50] Ahn W, Sheeley S, Rajh T, et al. Photocatalytic reduction of 4-nitrophenol with arginine-modified titanium dioxide nanoparticles[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2007, 74(1/2):103-110.
- [51] Calza P, Pazé C, Pelizzetti E, et al. Shape-selective photocatalytic transformation of phenols in an aqueous medium[J]. *Chemical Communications*, 2001(20):2130-2131.
- [52] 陈宗保. 土壤有机农药残留分析及有机磷农药降解行为研究[D]. 南昌:南昌大学, 2006:55-65.
CHEN Zong-bao. Study on determination of pesticide residues in soil and the conduct of organophosphorous pesticide degradation[D]. Nanchang: Nanchang University, 2006:55-65.
- [53] Pan B, Xing B S. Adsorption mechanisms of organic chemicals on carbon nanotubes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42:9005-9013.
- [54] Duncan L K, Jinschek J R, Vikesland P J. C₆₀ colloid formation in aqueous systems; Effects of preparation method on size, structure, and surface charge[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42:173-178.
- [55] Zhang L L, Wang L L, Zhang P, et al. MB Facilitated transport of 2, 2', 5, 5'-polychlorinated biphenyl and phenanthrene by fullerene nanoparticles through sandy soil columns[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45:1341-1348.
- [56] Long R Q, Yang R T. Carbon nanotubes as superior sorbent for dioxin removal[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123:2058-2059.
- [57] Fang J, Shan X Q, Wen B, et al. Mobility of TX100 suspended multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and the facilitated transport of phenanthrene in real soil columns[J]. *Geoderma*, 2013, 207:1-7.
- [58] Chen W, Duan L, Wang L L, et al. Adsorption of hydroxyl- and amino-substituted aromatics to carbon nanotubes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42:6862-6868.
- [59] Qi Z C, Hou L, Zhu D Q, et al. Enhanced transport of phenanthrene and 1-naphthol by colloidal graphene oxide nanoparticles in saturated soil [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48:10136-10144.
- [60] Tungittiplakorn W, Leonard W, Lion C C, et al. Engineered polymeric nano-particles for soil remediation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38:1605-1610.
- [61] Sohn K, Kang S W, Ahn S, et al. Fe(0) nanoparticles for nitrate reduction; Stability, reactivity, and transformation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(17):5514-5519.
- [62] Darko-Kagya K, Khodadoust A P, Reddy K R. Reactivity of lactate-modified nanoscale iron particles with 2, 4-dinitrotoluene in soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 182:177-183.
- [63] Tratnyek P G, Scherer M M, Deng B L, et al. Effects of natural organic matter, anthropogenic surfactants, and model quinones on the reduction of contaminants by zero-valent iron[J]. *Water Research*, 2001, 35(18):4435-4443.
- [64] Dries J, Bastiaens L, Springael D, et al. Competition for sorption and degradation of chlorinated ethenes in batch zero-valent iron systems[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(10):2879-2884.
- [65] Li X Q, Zhang W X. Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticles: A study with high resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS)[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(19):6939-6946.
- [66] Derjaguin B, Landau L. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes[J]. *URSS. Acta Physicochim*, 1941, 14:733-762.
- [67] Verwey E J M, Overbeek J T G. Theory of the stability of lyophobic colloids[J]. *Journal of Colloid Science*, 1955, 10(2):224-225.
- [68] Espinasse B, Home E M, Wiesner M R. Transport and retention of colloidal aggregates of C₆₀ in porous media: Effects of organic macromolecules, ionic composition and preparation method[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41:7396-7402.
- [69] 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.
- [70] Liu R Q, Lal R. Nanoenhanced materials for reclamation of mine lands and other degraded soils: A review[J]. *Journal of Nanotechnology*, 2012, doi:10.1155/2012/461468.
- [71] Pan B, Xing B. Applications and implications of manufactured nanoparticles in soils: A review[J]. *European Journal of Soil Science*, 2012, 63:437-456.
- [72] Tratnyek P G, Johnson R L. Nanotechnologies for environmental cleanup[J]. *Nanotoday*, 2005(1):44-48.
- [73] Cameselle C, Reddy K R, Darko-Kagya K, et al. Effect of dispersant on transport of nanoscale iron particles in soils: Zeta potential measurements and column experiments[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2011, 139:23-33.
- [74] Yang G C C, Tu H C, Hung C H, et al. Stability of nanoiron slurries and their transport in the subsurface environment[J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 58:166-172.