

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023100901

CSTR:32061.14.hjhx.2023100901

王妍, 刘宇轩, 谷成阳, 等. 腐殖酸可提高羧甲基纤维素钠改性的零价纳米铁在氧化铁包覆石英砂中的迁移[J]. 环境化学, 2025, 44(3): 1038-1045.

WANG Yan, LIU Yuxuan, GU Chengyang, et al. Humic acid could enhance the transport of CMC modified nano zero-valent iron in iron oxide-coated quartz sand[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (3): 1038-1045.

腐殖酸可提高羧甲基纤维素钠改性的零价纳米铁 在氧化铁包覆石英砂中的迁移^{*}

王 妍¹ 刘宇轩¹ 谷成阳² 杨新瑶^{1**}

(1. 沈阳大学区域污染环境生态修复教育部重点实验室, 沈阳, 110044; 2. 中国冶金地质总局第一地质勘查院, 三河, 065201)

摘 要 零价纳米铁 (NZVI) 作为在污染场地修复中广泛使用的纳米修复剂, 其迁移能力低是制约修复效率的瓶颈. 本文利用羧甲基纤维素钠 (CMC-Na) 对 NZVI 进行改性得到 CNZVI. 基于柱实验, 研究了在纯石英砂 (PS) 和氧化铁包覆石英砂 (IOPS) 介质中, 腐殖酸 (HA) 与 CNZVI 共注射对于提高 CNZVI 迁移能力的效果. 研究表明, 氧化铁涂层通过改变砂粒表面电性增加 CNZVI 在砂粒表面的沉积位点, 抑制其迁移. HA 与 CNZVI 共注射之后, 与其竞争在氧化铁砂表面的沉积位点, 并且通过静电斥力和空间位阻抑制 CNZVI 在砂粒表面沉积, 从而能有效提高 CNZVI 的迁移能力. HA 浓度在 0 mg·L⁻¹ 到 60 mg·L⁻¹ 范围内, CNZVI 迁移能力随着 HA 浓度的提高而显著提高. 反之, 在纯石英砂介质中, HA 对于 CNZVI 的迁移未产生显著影响, 可能是因为纯石英砂与 HA 之间的负电排斥阻止了 HA 的竞争性沉降和对石英砂表面沉积点位的占据. 本研究结果表明, HA 对于 CNZVI 迁移的提升效果受多孔介质表面物理化学性质的影响, 在富含氧化铁的含水层中能更好地促进 CNZVI 的迁移.

关键词 零价纳米铁 (NZVI), 氧化铁砂, 腐殖酸, 迁移.

中图分类号 X-1; O6 **文献标识码** A

Humic acid could enhance the transport of CMC modified nano zero-valent iron in iron oxide-coated quartz sand

WANG Yan¹ LIU Yuxuan¹ GU Chengyang² YANG Xinyao^{1**}

(1. Key Lab of Eco-restoration of Regional Contaminated Environment, Shenyang University, Shenyang, 110044, China;
2. Geological Institute of China Metallurgical Geology Bureau, Sanhe, 065201, China)

Abstract Low mobility of nano zero-valent iron (NZVI) is a bottleneck restricting the application of NZVI, one of the most used nano-materials for environmental remediation. In this paper, NZVI was modified with sodium carboxymethyl cellulose (CMC-Na), and co-delivered with humic acid (HA) to explore the HA effect on promoting NZVI mobility in pure quartz sand (PS) and iron oxide-coated quartz sand (IOPS). The results showed that the iron oxide coating increased the deposition sites of CNZVI on the sand surface and lowered its mobility. The co-injected HA could promote CNZVI mobility via site competition and site blocking mechanisms in IOPS. The promoting effect

2023 年 10 月 9 日收稿 (Received: October 9, 2023).

* 国家自然科学基金 (42177406) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (42177406).

** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: xinyao_yang@qq.com

increased with HA levels over the range of 0 to 60 mg·L⁻¹ HA. Conversely, HA had insignificant effect on the CNZVI in PS, probably because the negative electric repulsion operating at the PS-HA interface prevented HA adsorption on the sand and the subsequent site blocking effect. These findings imply that the mobility promoting effect of HA relies on the physicochemical properties of the porous media surface, and HA could be a useful additive to promote CNZVI mobility in iron oxide-coated aquifer.

Keywords nano zero-valent iron (NZVI), iron oxide sand, humic acid, transport.

零价纳米铁(NZVI)被广泛用于地下水污染物原位修复. 聚凝失稳和吸附沉降造成 NZVI 在地下多孔介质中迁移能力低, 修复范围十分有限^[1]. 通过改变材料的表面性质(如表面官能团能化、表面有机聚合物修饰)促进 NZVI 迁移是目前比较常见的方法^[2,3]. Xu 等利用羧甲基纤维素(CMC)改性 NZVI 后, 提高分散性的同时也使得其在土壤环境中的迁移性增强^[4]. Dong 等发现 CMC 通过增加静电力和空间位阻效应提高迁移能力^[5].

铁是地下水中的主要金属元素, 地下含水层的砂介质表面通常覆盖着铁氧化合物, 对微纳米颗粒的迁移沉降产生重要影响^[1,2,6-9]. Zhuang 和 Jin^[10] 研究了两种噬菌体在针铁矿包裹的砂柱中的迁移, 发现针铁矿的存在有利于噬菌体的附着. Wang 等^[11] 观察到氧化铁涂层对羟基磷灰石纳米颗粒的迁移也有类似的影响. Zhang 等^[1] 报道, 在石英砂上涂覆氧化铁和氧化铝, 大大增加了 CNZVI 在土壤中的滞留. Chen 等也发现氧化铁抑制 CNZVI 的迁移^[8].

腐殖酸(HA)由植物和动物物质分解产生的大分子组成, 约占环境中所有天然有机物的 60%, 具有丰富的官能团. 一方面, HA 可以通过增强纳米颗粒之间的静电斥力和空间位阻效应来促进胶体的迁移^[12-15]; 另一方面, HA 也可以使纳米颗粒之间发生桥接, 导致表面改性的纳米颗粒显著聚集和沉积^[16]. Liang 等^[17] 发现 HA 通过减少 PVP-NZVI 和纯石英砂表面的黏附促进其迁移. Yang 等^[18] 发现, 在氧化铁砂作为介质情况下, HA 和乳胶微球共注射可促进乳胶微球的迁移. 目前, HA 与 CNZVI 在氧化铁砂作为介质条件下共注射对于 CNZVI 迁移影响的研究尚未发现.

含水层砂表面通常覆盖有铁锰等金属矿物质, 提高纳米铁颗粒在该多孔介质中的迁移是目前亟待解决的问题. 结合以上研究现状, 本实验围绕以下几点展开: (1)比较 CNZVI 在纯石英砂和氧化铁包覆砂中的迁移情况; (2)研究 HA 与 CNZVI 共注射对于其在纯石英砂和氧化铁包覆砂中迁移的影响; (3)确定 HA 浓度对于氧化铁包覆砂中 CNZVI 迁移的影响, 探究影响机理.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 NZVI 和 CNZVI 的制备与表征

CNZVI 采用液相还原法制备^[19-20]. 首先制备 12.5 g·L⁻¹ CMC 溶液, 使用电动搅拌机持续搅拌 3 h 后, 加入 25 g·L⁻¹ 的 FeSO₄·7H₂O 原液, [CMC]/[Fe²⁺] 的物质的量比为 1.54×10⁻³. 继续搅拌 30 min 后, 以 4 mL·min⁻¹ 的速度加入硼氢化物溶液还原 Fe²⁺, [BH₄⁻]/[Fe²⁺] 物质的量比为 4.0. 为了保证反应完全, 添加结束后继续搅拌 30 min. 上述溶液均在水浴超声(昆山市超声仪器有限公司, KQ2200E)条件下, 与真空泵联用进行脱气处理, 反应过程中持续通氮气保护. NZVI 的制备除去不加 CMC 外, 其他步骤相同.

CNZVI 的水动力粒径^[21]和 zeta 电位利用 ZetaSizer(马尔文仪器公司)测量^[19]. 使用紫外分光光度计(吸收波长=508 nm)监测 300 mg·L⁻¹ 的 CNZVI 和 NZVI 20 min 内在静置水中的沉降情况来评价其胶体稳定性^[22]. 通过磁吸法从 CNZVI 溶液和 NZVI 溶液中分离出纳米颗粒, 依次经过无水乙醇和超纯水洗涤后转移至培养皿内, 在-80 ℃ 冰箱内预冻 1 h 后利用真空冷冻干燥机干燥并真空保存. 使用傅里叶红外光谱技术确认 CMC 包裹了 NZVI, 通过比对反应前后材料的 X 射线衍射图(XRD)确定产物成分; 并用扫描电镜对 CNZVI 进行形貌分析^[3].

1.2 背景溶液和 HA 溶液

柱实验背景溶液含 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$, $\text{pH}=7.6 \pm 0.1$ (使用 Tris-HCL 调节). 用背景溶液制备 20、60、 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HA (Sigma Aldrich 公司, 美国密苏里州圣路易斯) 溶液, 置于棕色蓝盖瓶内避光保存备用. 以上溶液在柱实验前均进行脱气处理.

1.3 砂柱填料

石英砂大小在 70—110 目, 对应粒径为 $0.14\text{—}0.22 \text{ mm}$ ^[23]. 砂的清洗和氧化铁包裹采用前人的方法^[23]. 简而言之, 将干净石英砂浸泡在 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3$ 中超声 30 min, 过滤掉多余的溶液后在 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 下风干 2—3 h. 将风干后的石英砂浸泡在 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{OH}$ 中超声 30 min, 过滤掉多余溶液后放至烘箱, 在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥过夜. 用超纯水反复清洗去除多余的松散黏合涂层, 直至上清液吸光度稳定后风干保存备用.

1.4 HA 和 CNZVI 混合实验

把 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CNZVI 溶液用背景溶液按 1:1 稀释, 并添加 HA 溶液至 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 超声混合 5 min, 使用马尔文测定 2 h 内 HA 影响下 CNZVI 水动力粒径变化情况.

1.5 砂柱实验

采用超声湿法在内径为 1 cm 的玻璃层析柱 (C10/10) 内填充 3 cm 厚的石英砂或氧化铁包覆石英砂^[24], 石英砂孔隙度为 0.43, 孔隙体积为 1.01 mL. 填充完毕后以 $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 流速通背景溶液 30 min 以稳定系统.

在 CNZVI 注射过程中, 持续通氮气搅拌, 以避免氧气进入 CNZVI 溶液, 并使纳米颗粒保持悬浮分散状态. 使用八通阀与蠕动泵联用进行共注射. 共注射的两种溶液流速分别为 $0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (总流速为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 弥散系数为 $0.069 \text{ m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$ ^[23]), 共注射 10 min 后, 在 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 流速下通入背景溶液 10 min 冲洗砂柱^[25]. 在纯石英砂作为填充介质时, 共注射的溶液为 CNZVI 和背景溶液或 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{HA}$; 氧化铁砂作为填充介质时, 共注射的溶液为 CNZVI 和背景溶液或 20、60、 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{HA}$. 预实验结果显示 HA 的吸光度不到 CNZVI 的 1%, 因此 HA 对 CNZVI 在线测量的光信号干扰可以忽略不计^[24]. 每个实验做 3 个重复以量化实验误差. 柱实验出水连接紫外流动池, 用紫外分光光度计实时 (10 s/次) 测量 508 nm 下溶液吸光度变化情况, 定量 CNZVI 流出浓度, 绘制穿透曲线^[18]. 通过计算 CNZVI 的沉积系数^[19,26]和最大迁移距离^[27], 来判断不同条件下 CNZVI 的迁移能力.

基于砂柱流出的 CNZVI 浓度, 通过公式 (1) 计算 CNZVI 的沉积系数 (K_d)^[28]

$$K_d = -\frac{v}{\varepsilon L} \ln \left(\frac{C}{C_0} \right) \quad (1)$$

式中, v 为液体流速, 1 mL min^{-1} ; L 为石英砂的填充高度, 3 cm; ε 为孔隙度, 0.43; C/C_0 为初始穿透点的 CNZVI 浓度比值^[29].

CNZVI 的迁移能力可以用最大迁移距离 L_T 来量化^[27].

$$\frac{L_{T2}}{L_{T1}} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \quad (2)$$

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{\ln \left(\frac{C_1}{C_0} \right)}{\ln \left(\frac{C_2}{C_0} \right)} \quad (3)$$

式中, α 为碰撞效率. 由 (2) 和 (3) 式得 (4).

$$\frac{L_{T2}}{L_{T1}} = \frac{\ln \left(\frac{C_1}{C_0} \right)}{\ln \left(\frac{C_2}{C_0} \right)} \quad (4)$$

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 材料表征结果

2.1.1 CNZVI 表征结果

图 1 中上图为 CNZVI 的红外表征结果, 根据羧基离子不对称伸缩振动波数和对称伸缩振动波数之差来判别羧基离子与金属离子之间的络合方式^[30]. 二者之差为 238 cm^{-1} , 在 $200\text{--}320\text{ cm}^{-1}$ 之间, 因此 CMC 分子中的羧基离子与 NZVI 通过单齿配位体形式络合^[20]. 羧酸基团改变了 NZVI 的表面性质, 使其表面带有负电荷, 为粒子之间提供稳定的静电斥力^[31]. 图 1 中左图表征了 NZVI 和 CNZVI 的化学组成和矿物结构, 两种材料都存在 $\text{Fe}(110)$, CNZVI 的 XRD 中, 峰 Fe^0 对应的 $2\theta=52.0^\circ$ (卡片序号为: PDF#85-1410-Fe); NZVI 的 XRD 中, 峰 Fe^0 对应的 $2\theta=44.7^\circ$ (卡片序号为: PDF#89-7194-Fe). 这说明 Fe^0 成功制备; NZVI 表面检测到 Fe_3O_4 , 表明其部分发生了氧化; CNZVI 表面未检测到氧化铁, 表明 CMC 成功包覆在 CNZVI 表面, 且能有效阻止其发生氧化. 图 1(右)为 NZVI 和 CNZVI 的沉降曲线, 由图可见 NZVI 在 $0\text{--}100\text{ s}$ 内光吸光度快速下降, 而 CNZVI 在 $0\text{--}1200\text{ s}$ 内吸光度基本稳定, 这表明 NZVI 由于磁力和范德华力等作用发生团聚然后沉降, 而 CNZVI 则由于表面 CMC 的排斥作用保证分散性减少聚凝沉降.

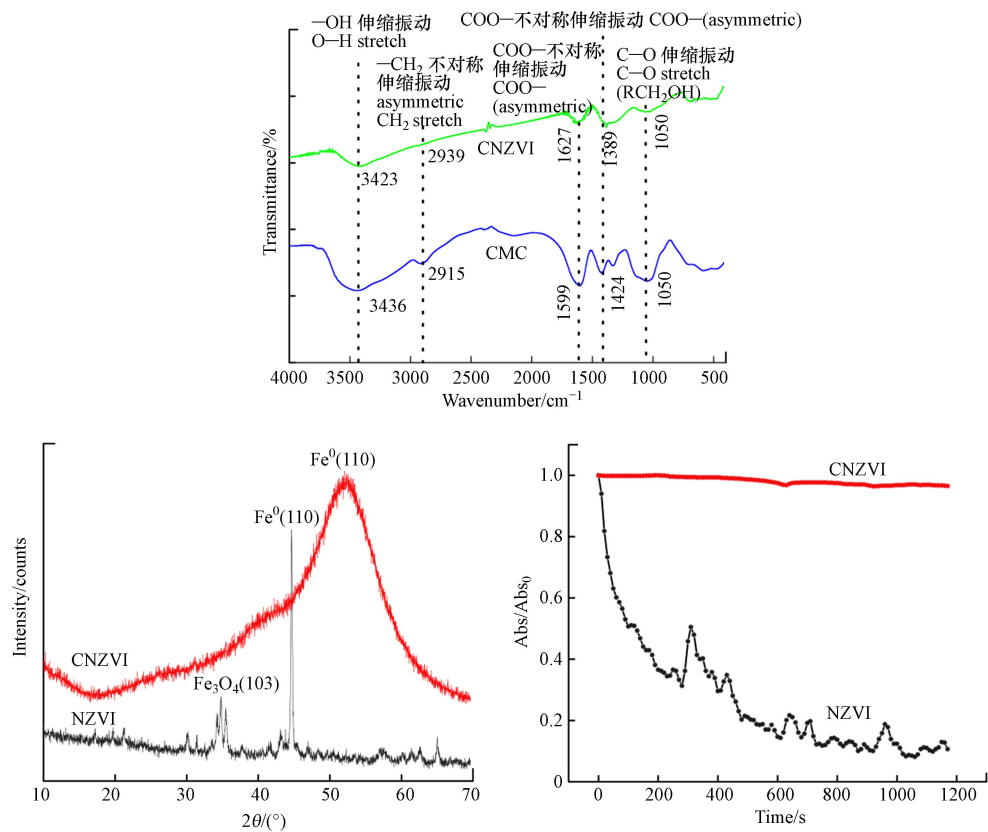


图 1 零价纳米铁的红外光谱图(上)、XRD 分析(左)和沉降曲线(右)

Fig.1 FTIR spectral analysis (above), XRD analysis (left) and settlement curve (right) of CNZVI and NZVI

由图 2 扫描电镜的结果可见, 所制备 CNZVI 和 NZVI 呈单颗类球形, 粒径在 $50\text{--}100\text{ nm}$ 之间. 对比 CNZVI 和 NZVI 外表面, 可见有明显的 CMC 将 NZVI 颗粒包覆, 且包覆后的 CNZVI 分散性更好. CNZVI 的水动力粒径稳定在 $(300\pm 20)\text{ nm}$, zeta 电位稳定在 $(-30\pm 5)\text{ mV}$. 这是由于 CMC 的包覆作用, 使得 CNZVI 表面带负电荷且性质稳定.

2.1.2 HA 对 CNZVI 粒径和电位的影响

图 3 左图展示了 CNZVI 与背景溶液和 HA 溶液混合后粒径变化情况. 添加 HA 对 CNZVI 的粒径影响不明显, 依然处于 $(300\pm 20)\text{ nm}$ 范围内. 图 3 右图比较了 HA 对 CNZVI 电位的影响, 添加 HA 使 CNZVI 的电位从 -34 mV 下降到 -31 mV , 表明 HA 可以吸附到 CNZVI 表面并降低其表面的 zeta 电位.

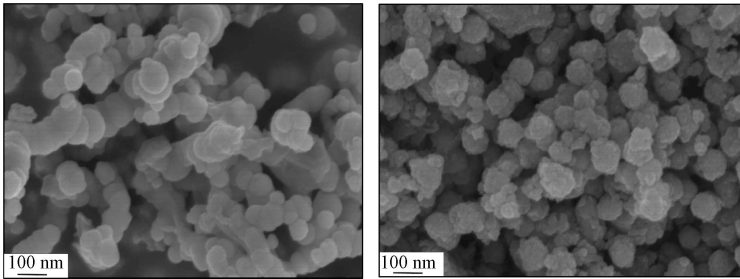


图 2 NZVI(左图)和 CNZVI(右图)扫描电镜图

Fig.2 Scanning electron micrographs of NZVI (Left) and CNZVI(Right)

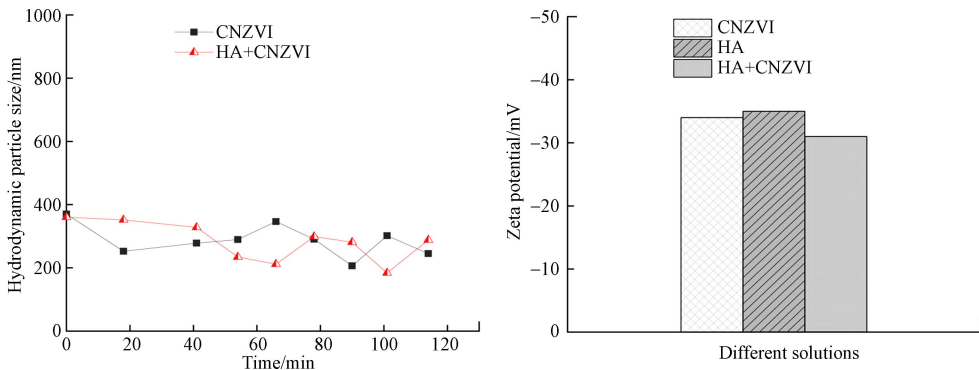


图 3 HA 对 CNZVI 粒径(左图)和 zeta 电位(右图)的影响

Fig.3 Effect of HA on CNZVI particle size (Left) and zeta potential (Right)

2.2 氧化铁包覆对 CNZVI 迁移的影响

图 4 展示了 CNZVI 在纯石英砂和氧化铁包覆石英砂中的迁移突破曲线. 纯石英砂中 CNZVI 的最高相对出流浓度(C/C_0)达到了 0.55, 而氧化铁包覆砂中仅为 0.2, 对应的沉降系数(K_d)从 0.69 增加到 1.96, 并且 CNZVI 在氧化铁砂中的迁移距离仅为在纯石英砂中迁移距离的 32%. 表明氧化铁覆盖层能改变石英砂表面的电性, 从而为 CNZVI 提供吸附点位. Zhang 发现 CMC 也可作为纳米颗粒与氧化铁砂之间的桥接配体, 这一机理可以解释本研究观察到的氧化铁促进 CMC 修饰的 CNZVI 沉降的现象^[1]. 在纯石英砂和氧化铁包覆石英砂中 CNZVI 迁移的突破曲线均出现了拖尾现象, 表明存在可逆吸附. 相比而言在纯石英砂中的拖尾更为明显, 表明氧化铁覆盖提高了石英砂对 CNZVI 的吸附能力.

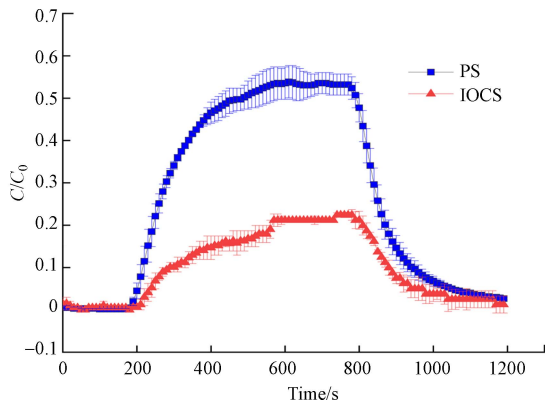


图 4 CNZVI 在纯石英砂(PS)和氧化铁砂(IOCS)中穿透曲线($IS=1\text{ mm}$; $pH=7.6\pm0.1$)

Fig.4 CNZVI breakthrough curves in raw sand (PS) and iron oxide sand (IOCS) ($IS=1\text{ mm}$; $pH=7.6\pm0.1$)

2.3 HA 对 CNZVI 在纯石英砂和氧化铁包覆石英砂中迁移的影响

图 5 展示了在有或无 HA 作用下, CNZVI 在纯石英砂和氧化铁包覆砂柱中迁移的突破曲线. 在纯石英砂中, 与 HA 共注射使 CNZVI 的最高 C/C_0 增加了 5%(0.55—0.58), 迁移距离是无 HA 条件下的 1.1 倍. 在氧化铁砂中, 与 HA 共注射使 CNZVI 的最高 C/C_0 增加了 50%(0.2—0.3), 迁移距离是无 HA 条件下的 1.6 倍.

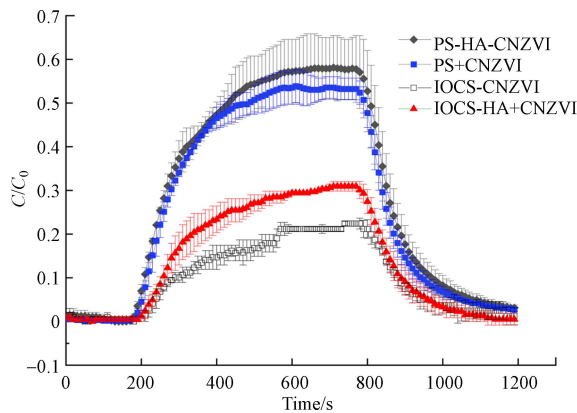


图 5 HA 对 CNZVI 在纯石英砂和氧化铁砂中迁移的影响

Fig.5 Breakthrough curves of CNZVI in raw sand and iron oxide sand with/out HA effect

CNZVI 与 HA 混合后, 电位变化不大 (−34—−31 mV). 由图 3 可知, 混合后 0—120 min 内, CNZVI 的粒径也变化不大. 这表明 HA 虽然能在 CNZVI 表面发生吸附, 但对其表面吸附性能的影响不显著. 因此, HA 促进 CNZVI 的迁移可以归因于 HA 通过与 CNZVI 竞争在砂粒表面的沉积位点, 通过静电斥力和空间位阻促进 CNZVI 的迁移^[12,23]. 在纯石英砂中, HA 与石英砂之间的负电排斥阻止了 HA 的竞争性沉降和对石英砂表面沉积点位的占据, HA 促进 CNZVI 迁移能力并不明显.

2.4 不同浓度 HA 对于 CNZVI 在氧化铁包覆石英砂中迁移的影响

图 6 为 HA 对 CNZVI 迁移的影响的浓度效应. CNZVI 的最高相对出流浓度和迁移距离均随 HA 浓度升高而升高: 当 HA 浓度从 0 mg·L^{−1} 升高至 20 mg·L^{−1} 时, C/C₀ (0.2—0.3) 和 L_T 均显著提高了 50%; 从 20 mg·L^{−1} 升高至 60 mg·L^{−1} 时, C/C₀ 显著提高了 50% (0.3—0.45), L_T 提高了 40%; 从 60—100 mg·L^{−1}, C/C₀ 平稳提高了 11% (0.45—0.5), L_T 提高了 2%. 表 1 列出了不同浓度 HA 影响下 CNZVI 在氧化铁砂表面的沉积系数, 在 0—60 mg·L^{−1} 的范围内, 沉积系数下降了 55%, 而在 60—100 mg·L^{−1}, 沉积系数下降了 3%.

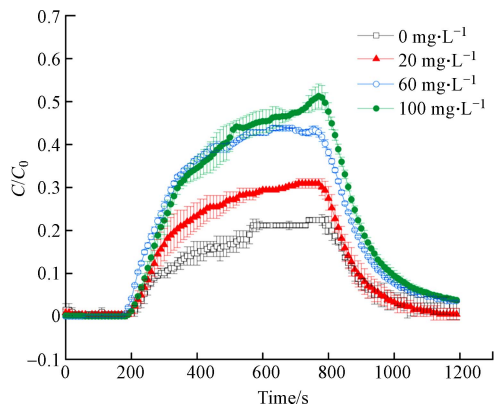


图 6 HA 对 CNZVI 迁移的影响的浓度效应

Fig.6 Concentration effect of HA on CNZVI transport

表 1 CNZVI 与不同 HA 共注射时沉积系数

Table 1 Deposition coefficients of CNZVI when co-injected with different HA

HA浓度/(mg·L ^{−1}) HA concentration	沉积系数/% Deposition rate coefficient
0	1.958
20	1.248
60	0.883
100	0.859

HA 促进 CNZVI 迁移的能力随着 HA 浓度的提高而提高, 并且在低浓度时更加明显. 在浓度达到

60 mg·L⁻¹ 后, HA 的影响变小. 这表明 HA 占据氧化铁砂表面沉积位点的能力是有限的, 这与 Liang^[17] 对 HA 促进 PVP—NZVI 迁移的研究结果一致.

3 结论(Conclusion)

CNZVI 是目前广泛应用的纳米修复剂, 提高其迁移能力将有效扩大其修复区域, 有助于其在污染场地修复中的推广应用. 天然地下含水层砂介质表面通常覆盖有铁锰氧化物, 本文发现氧化铁覆盖使砂粒表面呈正电或者弱负电, 提供了更多的沉积位点, 导致 CNZVI 的低迁移能力. 对于这类多孔介质, 本研究结果显示可以通过同步注射 HA 来促进 CNZVI 的迁移, HA 通过与 CNZVI 之间的竞争吸附、静电斥力和空间位阻抑制 CNZVI 的沉积, 促进其迁移. 且在一定浓度范围内其促进效果随 HA 浓度增加而提高. 该发现对于改善 CNZVI 在天然多孔介质中的迁移, 提高其在土壤与地下水修复中的应用具有积极意义.

参考文献 (References)

- [1] ZHANG M, HE F, ZHAO D Y, et al. Transport of stabilized iron nanoparticles in porous media: Effects of surface and solution chemistry and role of adsorption[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 322: 284-291.
- [2] MONDAL A, DUBEY B K, ARORA M, et al. Porous media transport of iron nanoparticles for site remediation application: A review of lab scale column study, transport modelling and field-scale application[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123443.
- [3] GONG L, SHI S S, LV N, et al. Sulfidation enhances stability and mobility of carboxymethyl cellulose stabilized nanoscale zero-valent iron in saturated porous media[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 718: 137427.
- [4] XU W Q, LI Z J, SHI S S, et al. Carboxymethyl cellulose stabilized and sulfidated nanoscale zero-valent iron: Characterization and trichloroethene dechlorination[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2020, 262: 118303.
- [5] DONG H R, ZHAO F, ZENG G M, et al. Aging study on carboxymethyl cellulose-coated zero-valent iron nanoparticles in water: Chemical transformation and structural evolution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 312: 234-242.
- [6] LIU G S, ZHONG H A, AHMAD Z, et al. Transport of engineered nanoparticles in porous media and its enhancement for remediation of contaminated groundwater[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2020, 50(22): 2301-2378.
- [7] FAZELI SANGANI M, OWENS G, FOTOVAT A. Transport of engineered nanoparticles in soils and aquifers[J]. *Environmental Reviews*, 2019, 27(1): 43-70.
- [8] CHEN B, LV N, XU W F, et al. Transport of nanoscale zero-valent iron in saturated porous media: Effects of grain size, surface metal oxides, and sulfidation[J]. *Chemosphere*, 2023, 313: 137512.
- [9] KIM S B, PARK S J, LEE C G, et al. Transport and retention of *Escherichia coli* in a mixture of quartz, Al-coated and Fe-coated sands[J]. *Hydrological Processes*, 2008, 22(18): 3856-3863.
- [10] ZHUANG J, JIN Y. Interactions between viruses and goethite during saturated flow: Effects of solution pH, carbonate, and phosphate[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2008, 98(1/2): 15-21.
- [11] WANG D J, BRADFORD S A, HARVEY R W, et al. Humic acid facilitates the transport of ARS-labeled hydroxyapatite nanoparticles in iron oxyhydroxide-coated sand[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(5): 2738-2745.
- [12] JOHNSON R L, JOHNSON G O, NURMI J T, et al. Natural organic matter enhanced mobility of nano zerovalent iron[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(14): 5455-5460.
- [13] PELLEY A J, TUFENKJI N. Effect of particle size and natural organic matter on the migration of nano- and microscale latex particles in saturated porous media[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 321(1): 74-83.
- [14] MYLON S E, CHEN K L, ELIMELECH M. Influence of natural organic matter and ionic composition on the kinetics and structure of hematite colloid aggregation: Implications to iron depletion in estuaries[J]. *Langmuir*, 2004, 20(21): 9000-9006.
- [15] WU Y N, DONG H R, 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.
- [16] DONG H R, LO I M C. Influence of calcium ions on the colloidal stability of surface-modified nano zero-valent iron in the absence or presence of humic acid[J]. *Water Research*, 2013, 47(7): 2489-2496.
- [17] LIANG B, XIE Y Y, FANG Z Q, et al. Assessment of the transport of polyvinylpyrrolidone-stabilised zero-valent iron nanoparticles in a silica sand medium[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2014, 16(7): 2485.
- [18] YANG X Y, DENG S H, WIESNER M R. Comparison of enhanced microsphere transport in an iron-oxide-coated porous medium by pre-adsorbed and co-depositing organic matter[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 230: 537-546.
- [19] WU W P, HAN L, NIE X, et al. Effects of multiple injections on the transport of CMC-nZVI in saturated sand columns[J]. *Science of*

- the *Total Environment*, 2021, 784: 147160.
- [20] 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(1): 29-34.
- [21] FATISSON J, GHOSHAL S, TUFENKJI N. Deposition of carboxymethylcellulose-coated zero-valent iron nanoparticles onto silica: Roles of solution chemistry and organic molecules[J]. *Langmuir*, 2010, 26(15): 12832-12840.
- [22] 赵凤. 羧甲基纤维素修饰纳米零价铁在水环境中的腐蚀老化研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2017.
ZHAO F. Aging study on carboxymethyl cellulose-coated zero-valent iron nanoparticles in aqueous environment[D]. Changsha: Hunan University, 2017 (in Chinese).
- [23] YANG X, FLYNN R, von der KAMMER F, et al. Quantifying the influence of humic acid adsorption on colloidal microsphere deposition onto iron-oxide-coated sand[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(12): 3498-3506.
- [24] YANG X Y, ZHANG Y M, CHEN F M, et al. Interplay of natural organic matter with flow rate and particle size on colloid transport: Experimentation, visualization, and modeling[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(22): 13385-13393.
- [25] 唐章, 杨新瑶, 闫馨予, 等. 腐植酸和 Cd^{2+} 对黏土胶粒在饱和多孔介质中迁移的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38(1): 111-116.
TANG Z, YANG X Y, YAN X Y, et al. Influence of humic acid and cadmium on the transport of clay colloids in saturated porous media[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(1): 111-116 (in Chinese).
- [26] WANG C, BOBBA A D, ATTINTI R, et al. Retention and transport of silica nanoparticles in saturated porous media: Effect of concentration and particle size[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(13): 7151-7158.
- [27] ELIMELECH M, GREGORY J, JIA X, et al. Transport of colloidal materials in ground water[M]//Particle Deposition and Aggregation. Amsterdam: Elsevier, 1995: 361-375.
- [28] 浦喆, 杨新瑶, 于丹, 等. 酸适应降低鼠伤寒沙门氏菌在天然土壤中迁移能力 [J]. *农业环境科学学报*, 2022, 41(12): 2705-2710.
PU Z, YANG X Y, YU D, et al. Acid adaptation reduces the transport ability of *Salmonella typhimurium* in natural soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(12): 2705-2710 (in Chinese).
- [29] KRETZSCHMAR R, BARMETTLER K, GROLIMUND D, et al. Experimental determination of colloid deposition rates and collision efficiencies in natural porous media[J]. *Water Resources Research*, 1997, 33(5): 1129-1137.
- [30] 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.
- [31] ELJAMAL R, ELJAMAL O, MAAMOUN I, et al. Enhancing the characteristics and reactivity of nZVI: Polymers effect and mechanisms[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 315: 113714.