

DOI: 10.11766/trxb202407220293

CSTR: 32215.14.trxb202407220293

徐珂珂, 许琳玥, 唐伟, 晏井春, 谭丽超, 张明珠, 云晶晶, 葛峰. 改性纳米零价铁环境修复应用: 基于文献计量学的深层剖析[J]. 土壤学报, 2025, 62(5): 1405–1419.

XU Keke, XU Linyue, TANG Wei, YAN Jingchun, TAN Lichao, ZHANG Mingzhu, YUN Jingjing, GE Feng. Environmental Remediation Applications of Modified Nanoscale Zero Valent Iron: A Bibliometric-based Deep Analysis[J]. Acta Pedologica Sinica, 2025, 62(5): 1405–1419.

改性纳米零价铁环境修复应用: 基于文献计量学的深层剖析*

徐珂珂^{1, 2}, 许琳玥¹, 唐伟³, 晏井春³, 谭丽超^{1, 2}, 张明珠^{1, 2},
云晶晶^{1, 2}, 葛峰^{1, 2†}

(1. 生态环境部南京环境科学研究所, 南京 210042; 2. 国家环境保护农药环境评价与污染控制重点实验室, 南京 210042; 3. 中国科学院南京土壤研究所, 南京 211135)

摘要: 为系统性评价环境修复领域改性纳米零价铁的发展历程, 探明领域内发展现状、不足与趋势, 基于 Web of Science 核心合集数据库, 借助文献计量学手段, 综合评估 1994—2024 年改性纳米零价铁领域的国际合作网络特征及演进规律。结果表明: 首先, 全球在改性纳米零价铁环境修复领域合作密切、高度互联, 中国以总量占比 49.02% 的学术产出量稳居全球首位, 但论文平均被引频次排名相对较低, 反映成果转化效能需进一步提升。研究趋势分析表明, 受制于环境风险不确定性及技术经济性瓶颈, 该领域的研究热度可能由快速增长转入缓慢下降期。其次, 技术发展层面, 硫化改性、氢氧化铁包覆以及负载和多种方式耦合改性构成主流技术体系。应用研究聚焦于土壤与地下水环境中六价铬、三氯乙烯等污染物的去除, 而针对改性纳米零价铁毒性效应的研究相对有限。未来研究应着力构建“技术研发-机理解析-风险评估”三位一体的研究框架: 重点突破表面功能化改性技术, 研发绿色、经济、高效的改性材料; 发展全氟化合物、内分泌干扰物等新兴污染物以及复合污染物协同去除机制; 建立基于生命周期评价的生态风险预测和迁移转化模型; 开发微生物耦合修复系统及成套设备等。

关键词: 改性纳米零价铁; 文献计量学分析; 研究动态; 土壤与地下水修复

中图分类号: X5 **文献标志码:** A

Environmental Remediation Applications of Modified Nanoscale Zero Valent Iron: A Bibliometric-based Deep Analysis

XU Keke^{1, 2}, XU Linyue¹, TANG Wei³, YAN Jingchun³, TAN Lichao^{1, 2}, ZHANG Mingzhu^{1, 2}, YUN Jingjing^{1, 2},
GE Feng^{1, 2†}

(1. Nanjing Institute of Environmental Science, MEE, Nanjing 210042, China; 2. Key Laboratory of Pesticide Environmental Assessment and

* 国家重点研发计划项目(2021YFC1809201)、江苏省自然科学基金项目(BK20230118)和生态环境部南京环境科学研究所“碳达峰 碳中和”项目(ZX2024SZY054, ZX2023SZY058)资助 Supported by the National Key Research and Development Program of China (No. 2021YFC1809201), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (No. BK20230118), and the “Carbon Peaking & Carbon Neutrality” of Nanjing Institute of Environmental Sciences, MEE, China (Nos. ZX2024SZY054 and ZX2023SZY058)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: 57380538@qq.com

作者简介: 徐珂珂(1993—), 女, 河南漯河人, 硕士, 助理研究员, 主要从事纳米材料研发研究。E-mail: xukeke@nies.org

收稿日期: 2024-07-22; 收到修改稿日期: 2025-03-13; 网络首发日期(www.cnki.net): 2025-05-20

Pollution Control, MEE, Nanjing 210042, China; 3. Institute of Soil Science, CAS, Nanjing 211135, China)

Abstract: 【 Objective 】 This study aims to systematically characterize the evolutionary dynamics of modified nanoscale zero valent iron (M-nZVI) in the field of environmental remediation, identify critical technological trends and knowledge gaps in this field. 【 Method 】 Utilizing bibliometric analysis on data from the Web of Science Core Collection (1994–2024), this study quantitatively mapped the international collaboration networks, research priorities, and frontiers related to M-nZVI. 【 Result 】 The findings reveal that: (1) Global collaboration in environmental remediation using M-nZVI exhibits robust interconnectedness. China leads in academic output, contributing 49.02% of the total. However, its relatively lower ranking in average citation frequency per paper, suggests the need for enhanced research translation efficiency. Trend analysis indicates that research activity in this domain may transition from rapid growth to gradual decline, constrained by uncertainties in environmental risk and techno-economic limitations. (2) At the technological development level, mainstream techniques include sulfurization, magnesium hydroxide encapsulation, various loading methods, and coupled modification approaches. Application research predominantly targets contaminant removal in soil and groundwater systems, such as hexavalent chromium and trichloroethylene. Nevertheless, studies on the toxicological effects of M-nZVI are still quite limited. 【 Conclusion 】 Future research should focus on establishing a three-pronged framework integrating “technology development-mechanistic elucidation-risk assessment.” This includes advancing surface functionalization techniques to create eco-friendly, cost-effective, and high-performance modified materials; clarifying synergistic removal mechanisms for emerging contaminants (e.g., perfluorinated compounds, endocrine disruptors) and complex pollutant mixtures; setting up ecological risk prediction models and migration-transformation simulations based on life cycle assessment; and developing microbial-coupled remediation systems along with integrated equipment solutions.

Key words: Modified nanoscale zero valent iron; Bibliometric analysis; Research trends; Soil and groundwater remediation

纳米零价铁 (Nanoscale zero valent iron, nZVI) 因其能够快速去除多类型污染物^[1]而在环境修复领域受到关注。然而,普通 nZVI 易于氧化团聚失去反应活性^[2]的特性限制了其在实际修复中的大规模应用。为解决该问题,学者们在材料改性领域进行了大量研究,开发了多种 nZVI 改性方法^[3-5],包括负载改性、多金属体系改性、表面修饰改性等;并对改性纳米零价铁 (Modified nanoscale zero valent iron, M-nZVI) 的合成方式^[6-7]、污染物降解影响因素与机理^[8],以及环境修复应用^[9-11]等开展了研究。文献报道,一步式合成的膨润土负载纳米铁钡双金属较两步式合成更为便捷,且一步式合成材料表现出更好的污染物降解效能,在 10 min 内对初始浓度为 100 mg·L⁻¹ 的甲基橙降解率超过 90%^[12]; nZVI 接枝纳米管状伊毛缟石对汞 (Hg²⁺) 和铅 (Pb²⁺) 污染水具有较大的应用潜力,在混合污染状态下,对 Hg²⁺ 和 Pb²⁺ 的最大吸附量分别达到 61.6 mg·g⁻¹ 和 76.9 mg·g⁻¹^[13]。多功能性材料 nZVI-Mg(OH)₂ 颗粒,在 Mg(OH)₂ 涂层的保护下,Fe⁰ 能够在较宽的 pH (3.0~9.0) 和温度 (15~55℃) 范围内保持

长期反应活性,并且该胶囊化颗粒不易被氧化,置于非密闭环境 30 d 后,对水溶液中铬 (Cr⁶⁺) 的去除率仍能达到 90% 以上^[14]。此外,也不乏一些综述类文章,侧重于某个方面的针对性分析,比如聚焦 nZVI 合成技术^[15]、硫化纳米零价铁在水处理和修复中的应用^[16]、nZVI 性能和毒性评估^[17-18]、稳定化 nZVI 颗粒在土壤和地下水修复中的应用^[19]等,借助文献计量学手段对 M-nZVI 领域发展历程、现状和趋势进行综合性分析的较少。

文献计量学是有效评估某一领域研究主题,反映研究热点动态变化的统计学方法,在科学与工程领域多有应用^[20]。本文基于 Web of Science 核心合集数据库 (Web of Science Core Collection data, WoSCC),借助于文献计量学手段,分析研究 (1) M-nZVI 领域的发文数量,(2) 主要国家、机构和作者之间的科学合作网络关系,(3) 重要文献、关键词聚类及其变化趋势等内容,阐明了该领域研究工作的发展历程、当前研究现状及未来研究趋势,以为该领域研究工作开展提供重要参考。

1 材料与方 法

1.1 数据来源

数据来源于 WoSCC, 检索主题词设置如图 1 所示。文献检索期限设定为 1985 年 1 月 1 日至 2024 年 3 月 31 日, 所有文献均于 2024 年 4 月 5 日进行检索, 检索时将涉及“physics”, “biophysics”, “instruments instrumentation”, “research experimental medicine”, “acoustics”, “construction building technology”, “oncology”, “mathematics”, “neurosciences neurology”, “cardiovascular system cardiology”, “endocrinology metabolism”, “imaging science photographic technology”, “telecommunications”, “anatomy morphology”,

“evolutionary biology”, “fisheries”, “genetics heredity”, “hematology”, “infectious diseases”, “mathematical methods in social sciences”, “pharmacology pharmacy”, “life sciences biomedicine other topics”, “acoustics”, “life sciences biomedicine other topics”, “radiology nuclear medicine medical imaging”, “radiology nuclear medicine medical imaging”, “computer science”, “astronomy astrophysics”, “cell biology”, “nutrition dietetics”, “oceanography”, “physical geography”, “veterinary sciences”, and “virology”领域的文献剔除, 检索文献限定为英文文献, 并且剔除综述类、同行评述类、著作章节类、稿件撤回类文献。在使用 CiteSpace 6.2.R4 进行文献除重后, 共获得 6 381 篇研究文献。

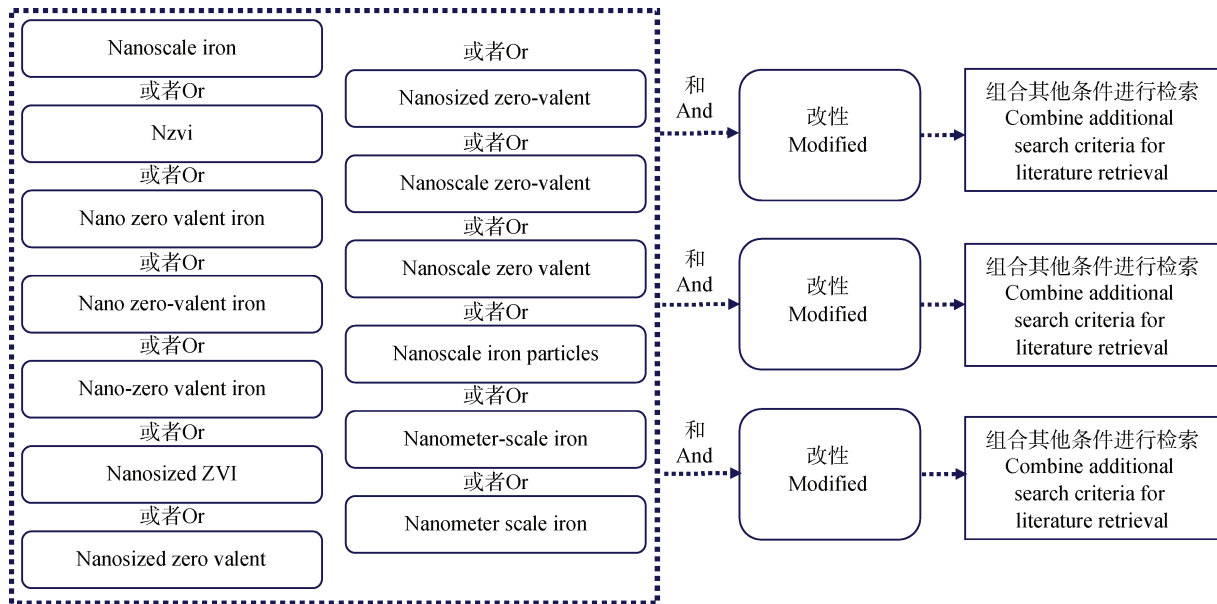


图 1 文献检索主题词

Fig. 1 The subject search term for literature search

1.2 研究方法

基于 WoSCC 数据库, 借助于 CiteSpace 6.2.R4 与 VOSviewer 1.6.16 两种可视化软件, 对 1994 年 1 月至 2024 年 3 月期间 M-nZVI 领域的发文数量, 主要国家、机构和作者之间的科学合作网络关系, 重要文献、关键词聚类及其变化趋势等内容进行了深入研究。在利用 CiteSpace 6.2.R4 与 VOSviewer 1.6.16 两种可视化软件进行分析的过程中, 时间切片设置为 1 年。关键词突现分析过程中时间段设置为 2014 年 1 月—2023 年 12 月, 连续突现时间为 3

年; 关键词聚类分析时间段设置为 2014 年 1 月—2024 年 3 月, 其余可视化分析时间段设置均为 1994 年 1 月—2024 年 3 月。分析过程中进行同义词合并, 将“catalysts”合并为“catalyst”, “chromium (vi)”合并为“cr (vi) removal”, “hexavalent chromium”和“chromium (vi)”合并为“cr (vi)”, “nitrate reduction”和“nitrate removal”合并为“nitrate”, “tce dechlorination”和“tce”合并为“trichloroethylene”, “aqueous solution”合并为“aqueous solutions”。此外, 对于一些无意义的关键词

词, 包括 “nzvi, particles, zerovalent iron, nanoparticles, zero valent iron, nanoscale zerovalent iron, nanoscale zero-valent iron, iron, zero-valent iron, composite, nano zero-valent iron, iron oxide nanoparticles, fe, composites, nanoscale, nanomaterials, nanoscale zero valent iron, nanoscale zero-valent iron particles, nanocomposites” 作剔除处理。

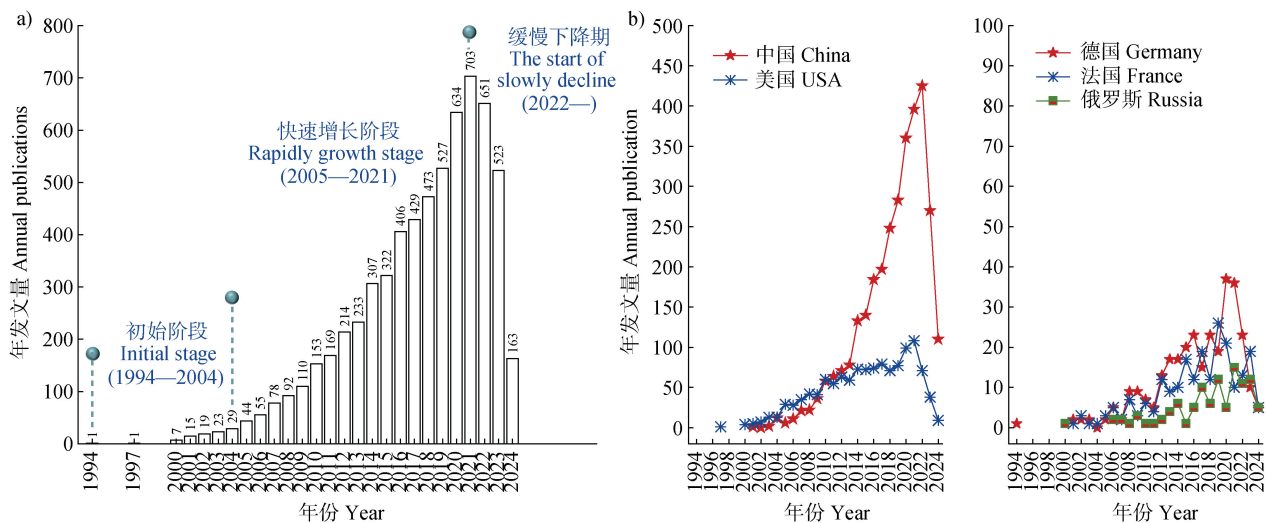
2 结果与讨论

2.1 M-nZVI 领域研究工作发展历程

文献发表数量能够反映某一领域研究工作的水平和发展程度, 文献共被引分析能够得到某一时期具有关键作用和意义的文献。从 1994 年至今, M-nZVI 研究领域的发文数量呈现出正态分布趋势 (图 2a), 具有关键作用和意义的研究文章集中于 2011—2019 年 (表 1)。发文数量经历了相对平缓发展的初始阶段 (1994—2004)、迅猛增长的快速增长阶段 (2005—2021), 并进入缓慢下降阶段 (2022—)。在初始阶段 (1994—2004), 平均每年发文量低于 9 篇, 相关研究成果为下一阶段研究成果的迅速攀升奠定了基础。文献共被引分析 (表 1) 表明, 该阶段学者们

的研究重点集中在双金属体系和负载改性纳米零价铁的性能研究上, 目标污染物主要是铬、砷 (As)、铅等重金属类污染物和三氯乙烯、多氯联苯等传统有机污染物, 关于机理的研究相对有限。随着 Ponder 等^[21]揭示了树脂负载纳米零价铁用于 Cr^{6+} 和 Pb^{2+} 的去除潜力, 该领域研究进入快速增长阶段 (2005—2021)。

进入 2005 年, M-nZVI 领域相关研究进入爆发期, 发文量快速上升, 尤以我国发文量增长最快, 并在 2011 年以微弱优势 (64 篇) 首次超过美国 (55 篇) (图 2b), 此后我国在该领域的发文量一直处于领先地位。在该阶段, nZVI 的改性方法逐渐丰富, 多金属体系改性、多孔材料负载改性、表面活性剂改性以及硫化改性等方法不断被开发。在共被引频次排名前十的文献中 (表 1), 硫化改性和多孔材料负载改性的研究热度较高, 其中硫化改性研究文献占 60%, 多孔材料 (生物质炭、膨润土和沸石) 负载改性占 40%。在硫化改性方面, 硫化改性后的 nZVI 性能优于未改性的 nZVI, 如硫化改性 nZVI 降解氟洛芬的表面归一化反应速率常数为 $3.1 \times 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$, 相比之下未改性的 nZVI 对氟洛芬的降解率几乎为零^[22]; 一步式合成硫化 nZVI 在抗氧化性、反应活性等方面均优于两步式合成的硫化 nZVI^[23]。还有一些学者比较了硫化改性与双金属体系改性材料间的性



注: 2024 年数据截至 3 月 31 日。Note: The data of 2024 is up to March 31.

图 2 改性纳米零价铁 (M-nZVI) 领域年发文量 (a) 及“桥梁”国家年发文量变化 (b)

Fig. 2 Annual publications in the field of modified nanoscale zero valent iron (M-nZVI) from 1994 to March 2024 (a) and annual publications of the “bridge” countries from 1994 to March 2024 (b)

表 1 M-nZVI 领域不同发展阶段共被引排名前十的文献

Table 1 Top 10 high co-citation of publications in different stages of M-nZVI research

题目 Title	时间 Year	第一作者 The first author	期刊 Journal	共被引 Co-citation
Remediation of Cr (VI) and Pb (II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron	2000	Sherman Ponder	<i>Environmental Science & Technology</i>	11
Subcolloidal Fe/Ag particles for reductive dehalogenation of chlorinated benzenes	2000	Yue Xu	<i>Industrial & Engineering Chemistry Research</i>	9
Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes	2001	Hsinglung Lien	<i>Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects</i>	23
Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment	2001	Daniel Elliott	<i>Environmental Science & Technology</i>	19
Surface chemistry and electrochemistry of supported zero valent iron nanoparticles in the remediation of aqueous metal contaminants	2001	Sherman Ponder	<i>Chemistry of Materials</i>	7
Hydrodechlorination of trichloroethylene to hydrocarbons using bimetallic nickel-iron nanoparticles	2002	Bettina Schrick	<i>Chemistry of Materials</i>	31
Microemulsion and solution approaches to nanoparticle iron production for degradation of trichloroethylene	2003	Fang Li	<i>Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects</i>	9
Delivery vehicles for zero valent metal nanoparticles in soil and groundwater	2004	Bettina Schrick	<i>Chemistry of Materials</i>	31
Congener-specific dechlorination of dissolved PCBs by microscale and nanoscale zero valent iron in a water/methanol solution	2004	Gregory V. Lowry	<i>Environmental Science & Technology</i>	30
Dechlorination of trichloroethylene in aqueous solution by noble metalmodified iron	2004	Chinjung Lin	<i>Journal of Hazardous Materials</i>	9
Removal of chromium (VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron	2011	Lina Shi	<i>Water Research</i>	105
Biochar supported nanoscale zero valent iron composite used as persulfate activator for removing trichloroethylene	2015	Jingchun Yan	<i>Bioresource Technology</i>	87
Reductive dechlorination of trichloroethene by zero valent iron nanoparticles: reactivity enhancement through sulfidation treatment	2016	Yanlai Han	<i>Environmental Science & Technology</i>	102
Sulfidation of nano zero valent iron (nzvi) for improved selectivity during in-situ chemical reduction (ISCR)	2016	Dimin Fan	<i>Environmental Science & Technology</i>	86
Stabilization of nanoscale zero-valent iron(nZVI)with modified biochar for Cr (VI) removal from aqueous solution	2017	Haoran Dong	<i>Journal of Hazardous Materials</i>	173

续表

题目 Title	时间 Year	第一作者 The first author	期刊 Journal	共被引 Co-citation
Removal of antibiotic florfenicol by sulfide-modified nanoscale zero-valent iron	2017	Zhen Cao	<i>Environmental Science & Technology</i>	90
Zeolite-supported nanoscale zero-valent iron: New findings on simultaneous adsorption of Cd (II), Pb (II), and As (III) in aqueous solution and soil	2018	Zhangtao Li	<i>Journal of Hazardous Materials</i>	112
Dechlorination of excess trichloroethene by bimetallic and sulfidated nanoscale zero-valent iron	2018	Feng He	<i>Environmental Science & Technology</i>	108
Factors influencing degradation of trichloroethylene by sulfide modified nanoscale zero-valent iron in aqueous solution	2018	Haoran Dong	<i>Water Research</i>	105
Reactivity, selectivity, and long-term performance of sulfidized nanoscale zero valent iron with different properties	2019	Jiang Xu	<i>Environmental Science & Technology</i>	82

能、机理, 结果发现, 铁钼双金属体系的还原脱氯能力大于硫化 nZVI, 又大于其他双金属体系(铁镍、铁铜、铁银); 双金属体系改性的 nZVI 材料主要通过氢解作用 (Hydrogenolysis) 降解三氯乙烯, 硫化 nZVI 则主要通过 β -消除 (β -elimination) 途径^[24]。

多孔材料负载改性 nZVI 主要用于重金属类污染物的去除研究, Wang 等^[25]合成了还原氧化石墨烯负载 nZVI, 并将其用于水溶液中 As^{3+} 和 As^{5+} 的去除, 研究了材料与污染物作用的影响因素及其中的反应动力学, 并对可能的吸附机制进行了阐释。同年, Prasad 等^[26]报道了材料的绿色合成方法, 以薄荷叶提取物制备出了具有核-壳结构的壳聚糖改性 nZVI 复合材料, 30 min 内对 As^{3+} 和 As^{5+} 的去除率达 98% 以上。复合污染物同步去除和工程应用探索也逐渐增多, 沸石负载改性的 nZVI 在同步去除水溶液和土壤中镉 (Cd^{2+})、 Pb^{2+} 和 As^{3+} 混合污染物方面表现出巨大的应用潜力^[27-28]。Hasan 等^[29]开展了一项模拟田块尺度的柱实验, 发现生物质炭负载 nZVI 对 Cd^{2+} 和锌 (Zn^{2+}) 的去除效率分别提高了 115% 和 123%。Qian 等^[30]则是直接在污染地块上进行了生物质炭负载 nZVI 的原位注射试验, 两次注射结束后, 生物质炭负载 nZVI 在 28 d 内对地下水中氯代烃的去除率达到了 90% 以上, 且修复过程中修复材料能够运移至周边

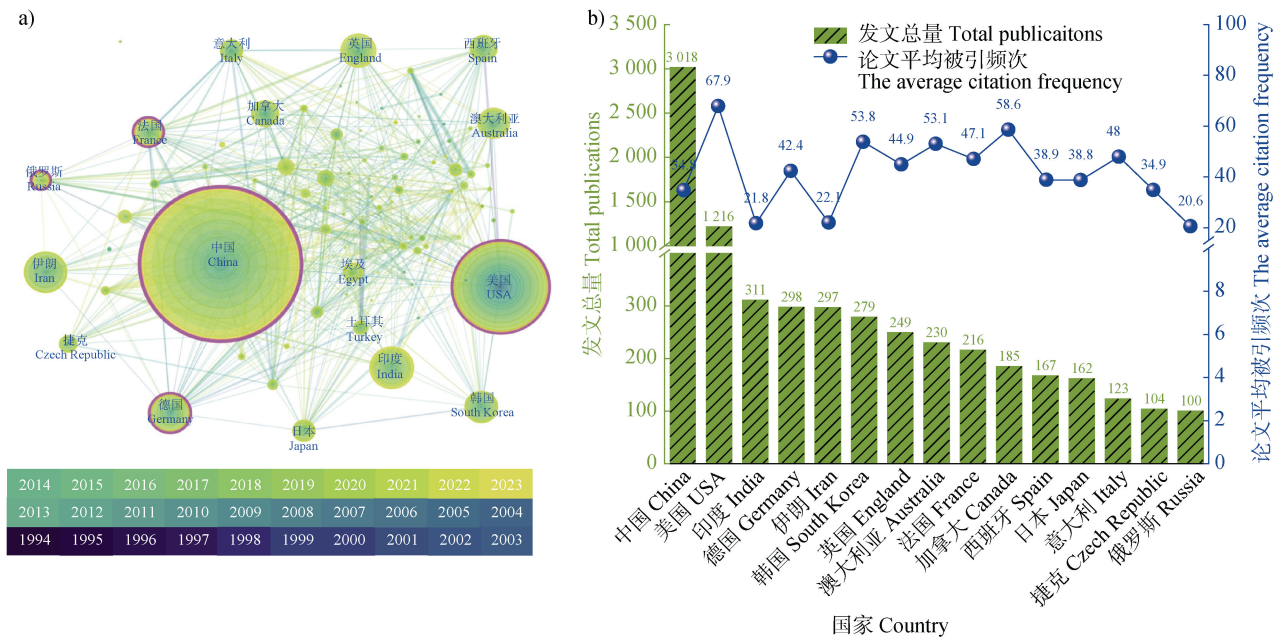
微泵井, 未造成泵井孔隙堵塞。

进入 2022 年后, M-nZVI 领域发文量表现出下降趋势, 发文量逐年递减, 2023 年发文量相较于 2021 年减少了 180 篇。2022 年以来, M-nZVI 领域内“桥梁”国家 (图 2b) 的发文量均有所下降, 尤其是我国与美国。经过 17 年的快速发展, 学者们在 M-nZVI 领域开展了广泛研究并取得了不少成果, 尽管如此, 由于相对较高的环境污染物处理成本、尚未明晰的环境健康风险、改性材料在实际环境中迁移转化的复杂性和材料长期稳定性的不确定性等问题尚未解决, M-nZVI 的商业化应用仍旧相对有限, 有关该领域的研究热度也呈现出下降趋势。

2.2 M-nZVI 领域科学合作关系

2.2.1 国家共现分析

全球共有 98 个国家在 M-nZVI 领域发表了科学引文索引 (Science citation index, SCI) 文章, 并且这些国家之间合作关系密切 (图 3a)。在该研究领域, 中国、美国、德国、法国以及俄罗斯占据了主导地位, 并且在不同国家间发挥着重要的桥梁作用, 被统称为“桥梁”国家。这些“桥梁”国家经济实力相对较强, 为政府间合作提供了强有力支撑, 比如, 我国国际合作研究与发展计划、美国国际研究与教育合作伙伴计划等, 这些国际支持计划为不同国家和地区间的科技创新与技术交流做出了重大贡献。



注：节点大小代表文献数量，文献越多，节点越大；节点连线代表了节点间的合作关系；节点紫色圆圈代表该节点中介中心性大于 0.1，具有较大的桥梁作用。Note: The node size corresponds to the volume of publications, with larger nodes indicating a greater number of publications. The connecting lines between nodes represent collaborative relationships. Nodes encircled by purple circles denote a betweenness centrality value exceeding 0.1, signifying their pivotal bridging role in the network.

图 3 国家间合作关系共现图 (a) 及发文章排名前十五国家的累计发文章及其论文平均被引频次 (b)

Fig. 3 Collaboration network of countries (a) and total publications and the average citation frequency of the top fifteen countries (b)

除“桥梁”国家外，本文还分析了发文章排名前 15 国家的累计发文章及论文平均被引频次，结果 (图 3b) 发现，我国在总发文章上占据绝对优势，约是排名第 2 位国家美国的 2.5 倍，这说明过去三十年间我国对 M-nZVI 在环境修复领域的研究越来越重视，也与我国不断加大对环境修复产业的研发投入密切相关。但是在论文平均被引频次上，我国的排名相对落后，这主要与我国在该领域的研究起步较晚有关。相比之下，美国在发文章数量和论文平均被引频次上的排名表现出较高的一致性，均名列前茅；法国与德国在发文章数量及论文平均被引频次上均处于中等水平，俄罗斯则均处于最低水平，因此，当研究者进行论文筛选和阅读时，除将“桥梁”国家作为筛选依据外，也应适当考虑发文章国家的发文章数量、被引频次。

2.2.2 机构共现分析 机构共现分析有助于快速了解某一领域的权威性研究机构。表 2 是 M-nZVI 领域在 WoSCC 上论文总被引频次排名前 15 的机构。来自我国和美国的研究机构占据了主导地位，排名前十五的机构中超过 1/2 的机构来自我国，6

家机构来自美国，1 家来自加拿大。虽然我国机构在论文总被引频次上具有显著优势，但是在论文平均被引频次上仍落后于美国和加拿大。以中国科学院和美国 Lehigh University 为例，中国科学院在总被引频次上是 Lehigh University 的 3.3 倍，但在论文平均被引频次上 Lehigh University 是中国科学院的 3.8 倍。

导致该现象的可能原因包括两点：一是发达国家在该领域研究起步较早，前期取得了一些突破性成果，相比之下，我国在该领域的研究于 2001 年起步，前期研究热度和研究人员数量有限，也存在一些跟进式研究，直至 2011 年及以后，我国在该领域的发文章数量开始大幅度增加，相关研究成果的权威性才逐步显现出来。二是该领域领军人才对国家或机构发展的影响。领军人才越多，所在地区或机构的权威性越高，被引频次也越高。许多来自发展中国家的人才曾在美国、加拿大等权威机构工作或学习，并在此期间发表了一些高被引的科研成果。

2.2.3 作者共现分析 从 1994 年至今，共有 22 537 位学者参与该领域的研究，其中有 157 位学者在该

表 2 总被引频次排名前十五的研究机构

Table 2 Top 15 institutions in terms of total citations

排名 Rank	机构 Institution	总被引 Total citation frequency	平均被引 Average citation frequency	国家 Country
1	中国科学院 Chinese Academy of Sciences	19 720	45.0	中国 China
2	卡耐基梅隆大学 Carnegie Mellon University	9 044	161.5	美国 USA
3	同济大学 Tongji University	7 360	40.7	中国 China
4	理海大学 Lehigh University	5 949	175.0	美国 USA
5	浙江大学 Zhejiang University	5 681	42.4	中国 China
6	湖南大学 Hunan University	4 980	53.5	中国 China
7	加州大学伯克利分校 University of California, Berkeley	4 527	105.3	美国 USA
8	福建师范大学 Fujian Normal University	4 239	88.3	中国 China
9	哈尔滨工业大学 Harbin Institute of Technology	4 171	46.9	中国 China
10	清华大学 Tsinghua University	4 126	46.9	中国 China
11	南开大学 Nankai University	3 596	58.0	中国 China
12	西安大略大学 University of Western Ontario	3 270	155.7	加拿大 Canada
13	莱斯大学 Rice University	2 982	142.0	美国 USA
14	斯坦福大学 Stanford University	2 955	95.3	美国 USA
15	俄勒冈健康与科学大学 Oregon Health and Science University	2 895	137.9	美国 USA

领域发表 SCI 论文超过 10 篇。这 157 位学者中，同一颜色的学者间合作关系更为密切，并且形成了相对集中的 8 个研究群体（图 4）。

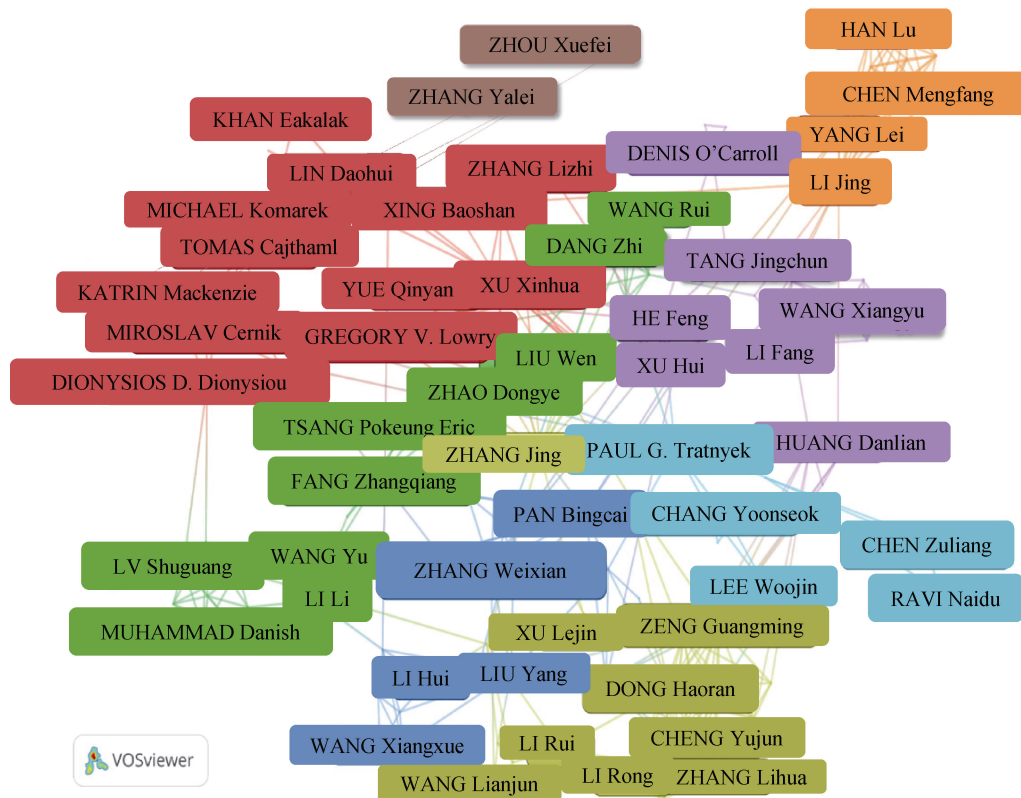
在这些研究群体中，代表性学者包括但不局限于张伟贤（同济大学）、陈祖亮（福建师范大学）、Ravi Naidu（University of Newcastle）、曾光明（湖南大学）、董浩然（湖南大学）、方战强（华南师范大学）、吕树光（华东理工大学）、徐新华（浙江大学）、Gregory V. Lowry（Carnegie Mellon University）、陈梦舫（中国科学院南京土壤研究所）、Denis O'Carroll（University of Western Ontario）等。其中，多数的中国研究者曾经在美国、加拿大、澳大利亚等国家学习或工作，近些年来陆续返回祖国发展，进而推动了我国在该领域的发展水平，出现该现象的原因除科学家的爱国情怀外，还与我国经济快速发展、科研环境逐渐改善和科技实力不断提升有关。就研究领域而言，上述学者的研究领域涉及新材料研发、机理研究、工程应用等各方面，但各有侧重。比如，张伟贤及其团队探索了铁基纳米材料在还原

氯代有机物及重金属过程中的优势、机理等^[31]，陈祖亮团队通过绿色合成技术研发新型 M-nZVI 材料，对材料合成机制、影响因素进行研究，并将其应用于利福平、米托蒽醌等抗生素以及重金属铅等的去除^[32-33]。Gregory V. Lowry 和徐新华团队针对 M-nZVI 在环境中的运移、M-nZVI 的生态毒性以及污染物的去除等开展了研究^[34,35]。

2.3 M-nZVI 领域近十年关键词聚类及突现分析

关键词是某一文献主题的高度概括，关键词出现频次越高，表明相关主题愈为重要。为进一步了解和掌握 M-nZVI 领域研究重点，预测未来研究趋势，本文利用 Citespace 6.2.R4 进行了关键词聚类及突现分析。

2.3.1 关键词聚类分析 聚类分析共获得 2014—2023 年 679 个关键词的 6 个聚类（图 5），分别为聚类 1 机理研究、聚类 2 因素及动力学研究，聚类 3 物理性质及纳米毒性研究、聚类 4 改性方法研究、聚类 5 环境介质应用研究和聚类 6 目标污染物研究。根据高频关键词的数量可判断，6 大聚类



注：同一颜色的学者间合作关系更为密切，为一个研究群体。Note: Scholars with identical node colors demonstrate denser collaborative connections, constituting a cohesive research community.

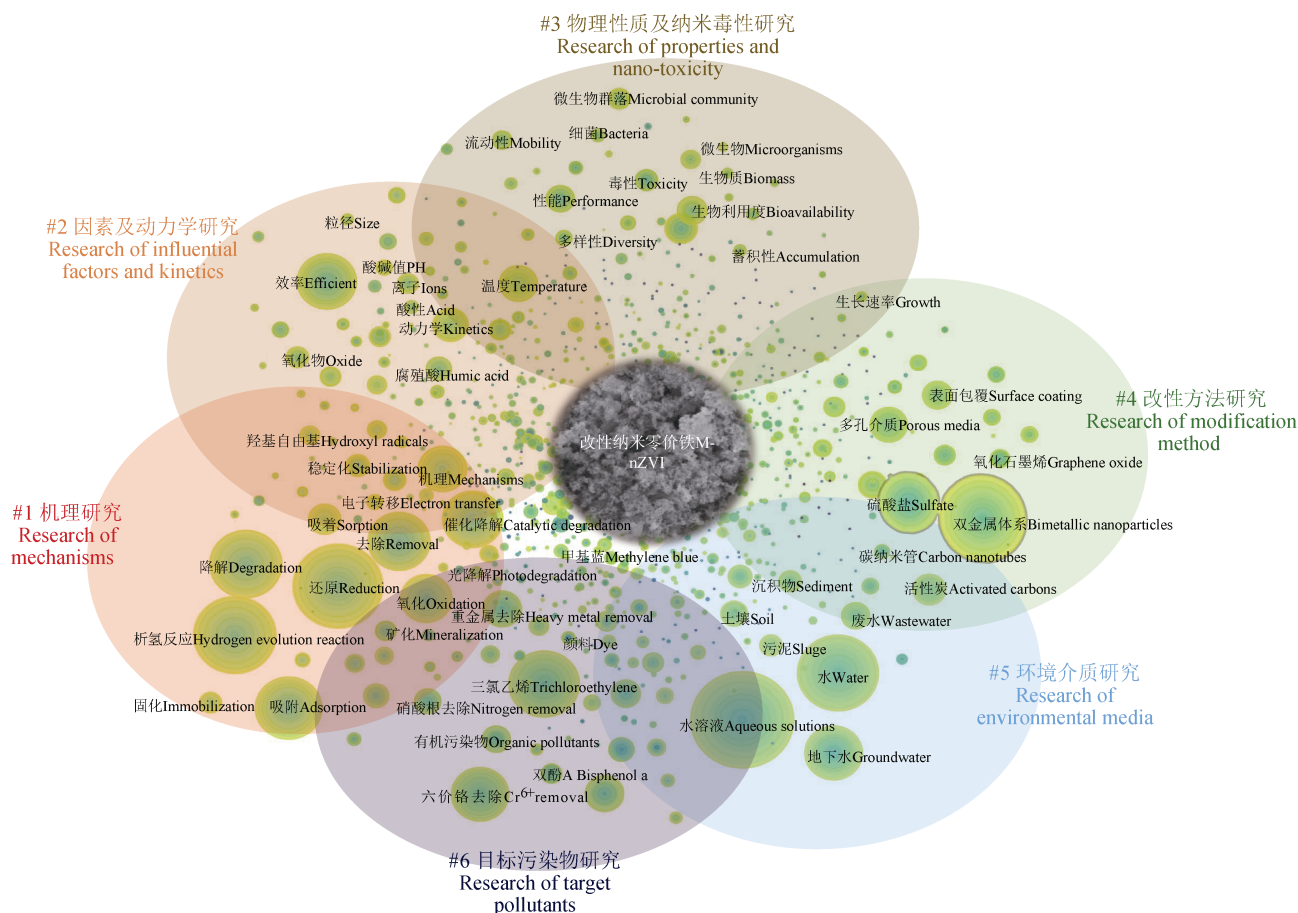
图 4 发文量大于 10 篇的作者关系共现

Fig. 4 Collaborative network of scholars with more than 10 publications

的重要性由高到低依次为聚类 1、聚类 5、聚类 6、聚类 2、聚类 4、聚类 3。

聚类 1 中, M-nZVI 与污染物的作用机理主要包括还原、吸附、共沉淀等。负载改性类 nZVI 与污染物的作用机理通常包括吸附、还原、共沉淀等; 多金属体系类 nZVI 与污染物的作用机理主要为强化还原; 表面修饰类 nZVI 如使用羧甲基纤维素等高分子聚合物或表面活性剂增强 nZVI 的亲水或亲油性, 与污染物的作用机理以还原为主; 硫化及胶囊化改性类则包括还原、类芬顿反应、吸附、络合、离子交换等机制。Zhang 等^[5]发现, 羧甲基纤维素修饰生物质炭负载 nZVI 对 Cr^{6+} 的去除以化学还原为主、吸附为辅; 引入硫元素的改性 nZVI 材料与重金属间的作用机制涉及硫化物形成、表面络合等过程^[36]; 负载在还原氧化石墨烯上的 nZVI 对水溶液中铀 (U^{6+}) 存在吸附和还原去除^[37]。此外, 改性材料也可充当活化剂, 当将改性材料与活化过硫酸盐

共同用于去除阿拉特津、盐酸四环素时, 改性材料充当过硫酸盐催化剂, 反应机理包括脱烷基、烷基羟基化、脱氯羟基化和烷基氧化等^[38-39]。由聚类 2 可知, 影响 M-nZVI 去除污染物的主要因素包括共存离子强度、pH、温度、溶解氧等。好氧条件下, 氧气能够消耗零价铁释放出的电子, 从而与污染物形成竞争关系降低污染物去除率^[40]; pH 则能够影响改性材料的腐蚀、寿命以及传输性能等, 低 pH 环境下, Fe^0 倾向于产生 H_2 。一般情况下, 在中性或弱酸性环境中, M-nZVI 与污染物的相互作用程度最高^[41]。共存离子的研究通常包括硝酸根 (NO_3^-)、硫酸根 (SO_4^{2-})、碳酸氢根 (HCO_3^-) 等各种阴离子^[42]。 SO_4^{2-} 可使材料表面的钝化层不稳定, 从而增加材料反应活性; HCO_3^- 低浓度下能够促进反应进行, 但在高浓度下则表现出相反效果; NO_3^- 对反应体系的影响与离子浓度有关, 离子浓度越高则对 nZVI 的反应活性抑制性越高。因素研究的同时, 多数文献还



注：节点代表关键词，节点圆圈越大，说明该节点所代表的关键词在文献中出现的频次越高。节点黄色圆圈代表该节点中介中心性大于 0.1，具有较大的桥梁作用。Note: Nodes represent keywords, with their diameter proportionally scaled to the term's frequency of occurrence in the publications—larger circles correspond to higher citation frequencies. Nodes encircled by yellow rings indicate a betweenness centrality value exceeding 0.1, reflecting their critical bridging function within the network architecture.

图 5 M-nZVI 领域近十年（2014—2023）关键词聚类分析

Fig. 5 Clustering of keywords over the last decade in the field of M-nZVI from 2014 to 2023

揭示了其中的反应动力学等过程。文献^[43]报道，M-nZVI 与污染物的反应过程多表现出一级或伪一级动力学特征。聚类 3 是关于 M-nZVI 材料本身的流动性、在地下环境中的传输能力、微生物毒性及生态毒理学等的研究。如，Dong 等^[44]实验证明，与裸 nZVI 相比，羧甲基纤维素（CMC）表面修饰后的 nZVI 对大肠杆菌的细胞毒性明显降低；且由于自然环境中存在的有机质、含水层其他物质等的影响，相同 M-nZVI 浓度下，实际土壤与地下水修复应用过程中 M-nZVI 的生态毒性效应可能小于实验室环境^[18]。相对其他聚类，该聚类研究领域的成果相对有限，尤其是纳米材料对微生物菌群的毒性效应研究是近十年来（2014 年以来）才出现的，但总

体上，表面修饰和胶囊化改性手段能够降低 nZVI 的生态毒性，应用于土壤与地下水环境修复中时可能不会对生态环境构成严重威胁。聚类 4 是关于 nZVI 改性方法的研究。多孔材料负载改性和双金属体系改性是最常见的改性方式，负载改性仍是当前研究重点，双金属体系改性制备材料的成本相对较高，目前仍以实验室基础研究为主；硫化改性、氢氧化镁包覆及多种方式耦合改性被认为在土壤与地下水污染修复中具有较大应用潜力。聚类 5、聚类 6 分别指明了 M-nZVI 的环境应用领域和目标污染物类型，应用领域包括废水、土壤与地下水环境以及沉积物中污染物的去除；目标污染物包括重金属、有机污染物、无机污染物、抗生素等新兴污染物。

文献[11]报道,通过原位注射表面活性剂乳化 nZVI,土壤和地下水中的三氯乙烯 (TCE) 在 90 d 内去除率达到 80%以上,并且在注射 5 个月后仍能够对地下环境中的 TCE 起到还原脱氯作用。壳聚糖负载改性的 nZVI 对水稻土中 As^{3+} 的最大吸附量达 $145.09 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ [45]。Shi 等[46]使用膨润土负载 nZVI 对电镀废水中 Cr^{6+} 、 Pb^{2+} 、铜 (Cu^{2+}) 的去除率均在 90%以上,且再生后材料对污染物的去除率保持在 70%左右。沉积物中镍 (Ni)、Zn、Pb 等污染物的去除也能够以 M-nZVI 作为稳定化试剂[47]。

2.3.2 关键词突现分析 关键词突现分析共获得 234 个突现词,按照突现时间和突现强度提取其中 47 个关键词进行分析,结果 (图 6) 表明,自 2014 年至 2023 年十年间,除钯/铁双金属体系、六价铬、析氢反应外,其余研究热点一直处于变化当中。在 nZVI 改性方法上,研究重点逐渐从“碳纳米管 (Walled carbon nanotubes, 2014—2019)”“黏土矿物 (Clay mineral, 2014—2016)”“螯合型树脂 (Chelating resin, 2014—2019)”“沸石 (Zeolite, 2017—2019)”等负载改性向“硫化 (Sulfidation, 2020—2023)”“胶囊化 (Encapsulation, 2020—2023)”“表面活性

剂 (Surfactant, 2020—2023)”等手段转变。在目标污染物上,前期引起更多关注的污染物主要是“三氯乙烯 (Trichloroethylene)”“四氯化碳 (Carbon tetrachloride)”“酚化合物 (Phenolics)”等污染物,近五年则以“酸橙 7 (Acid orange 7)”“三价锑 (Antimony(III))”“氯化乙烯 (Chlorinated ethenes)”为主。过去十年发表了大量机理研究成果,高频关键词“析氢反应 (Hydrogen evolution reaction)”“加氢脱氯反应 (Hydrodechlorination)”“超氧自由基 (Superoxide radical)”“种间电子转移 (Interspecies electron transfer)”等的突现标志着学者们对 M-nZVI 去除污染物的机理有了更为深入的理解。随着微生物研究和耦合修复技术的发展,“微生物还原 (Microbial reduction, 2020—2023)”“催化降解 (Catalytic degradation, 2020—2023)”以及“协同去除 (Simultaneous removal, 2017—2022)”逐渐成为研究热点。此外,关键词如“微生物群落结构 (Microbial community structure, 2019—2023)”“水生生物 (Aquatic environment, 2019—2023)”“植物 (Plants, 2019—2023)”等的出现也说明 M-nZVI 对微生物、动植物等的影响也逐渐引起了学者关注。



注：关键词突现用于分析研究热点的变化。线条代表关键词作为研究热点持续的时间，线条越长代表持续时间越长。Note: Keyword bursts characterize the evolution of research fronts, where connecting lines demarcate the temporal span of intellectual hotspots. Line length exhibits positive correlation with sustained scholarly attention, with extended trajectories indicating prolonged disciplinary engagement.

图 6 M-nZVI 领域近十年 (2014—2023) 关键词突现分析

Fig. 6 Keywords bursting in the field of M-nZVI from 2014 to 2023

2.4 M-nZVI 领域研究展望

相较于 nZVI, M-nZVI 材料在官能团、孔结构、

表面活性位点、稳定性、分散性等方面均有大幅度的改善,可用于重金属、有机氯代烃、抗生素等多

类型污染物的快速去除,不仅能够用于土壤与地下水污染修复过程,而且能够用于工业废水甚至是底泥的污染修复,在环境修复领域具有巨大应用潜力^[19, 33, 48]。1994年以来,学者们围绕 M-nZVI 开展了大量的研究工作,开发了多种改性手段,揭示了污染物与 M-nZVI 的主要反应机制,并在工程应用领域进行了一些探索。尽管取得了上述进展,但仍有一些未解决的问题阻碍了 M-nZVI 的大规模商业化应用。首先是商业化生产成本问题,当前硫化改性、氢氧化镁包覆改性以及负载等方式能够显著改善 nZVI 性能,但是硫化剂、氢氧化镁等改性物质的引入仍以实验室研究为主,放大至商业化生产的经济性仍然需进一步评价。其次是 M-nZVI 的环境影响和安全性问题,目前的研究已初步证明表面修饰等改性方式能够降低纳米材料的细胞毒性^[18, 44],但是受纳米材料大小、形貌、化学结构、电荷等因素影响,纳米材料的安全性评估具有一定难度,当前关于 M-nZVI 纳米毒性的研究相对不足,动物试验结果仍缺少充足的研究数据,向人群外推的不确定性仍旧较高。然后是实际应用场景对 M-nZVI 性能的复杂影响,当前 M-nZVI 领域仍以实验室尺度模拟研究居多,许多因素被人为控制,但是实际工程应用的环境因素复杂多变,从实验室尺度向田块尺度放大时,共存物质、地下水流速、土壤性质等均可能会影响工程参数的设计和最终的处理效果。最后是机理研究和环境行为研究尚存在一些不足, M-nZVI 被广泛用于传统污染物的去除研究,但是用于新兴污染物和复合污染物的研究相对有限;在修复和处理实际土壤、天然水体和废水污染时,关于该过程中 M-nZVI 迁移转化行为的研究也不多。

基于上述问题,结合领域的关键文献(表1)、近十年关键词聚类(图5)及关键词突现(图6)分析结果,将 M-nZVI 领域未来研究重点概括如下:(1)在工程应用上,探索一种经济上可行、技术上易实现、性能上稳定的 M-nZVI 改性材料仍是未来的研究重点。同时,需进一步探索经济高效的原位修复技术,例如将 M-nZVI 还原修复技术耦合生物修复,降低修复技术成本的同时,提高污染物转化率,最大程度减少中间产物累积,并最终实现污染物无害化处理。(2) M-nZVI 的环境安全性是影响其商业化应用的重要因素,为顺利实现商业化应用,

应尽快探明 M-nZVI 的多物种毒性效应浓度及其毒性效应机制等环境毒理学特征、M-nZVI 与其他环境因素的相互作用过程,验证实际环境长期使用 M-nZVI 的安全水平。(3)面向田块尺度,深入探究污染物和 M-nZVI 在实际修复中的环境行为,基于大量野外数据分别建立污染物和 M-nZVI 的迁移转化模型,为实际修复工程提供可靠的模型支撑。(4)新兴污染物如抗生素、全氟化合物、内分泌干扰物等,复合污染物如多种重金属复合污染、重金属与有机氯代烃复合污染等在土壤、地下水等环境介质中的存在日益普遍,未来研究应当聚焦于上述类型污染物的去除研究,阐明其中的环境行为、污染物去除过程及机理等。

3 结 论

本文通过综合分析 1994—2024 年间 M-nZVI 领域的 6 381 篇文献,揭示了该领域的研究动态和发展趋势。结果表明, M-nZVI 研究已进入从实验室创新向工程化应用转型的关键期,硫化改性、氢氧化镁包覆改性、负载以及多种方式耦合改性等能够显著改善 nZVI 性能,并实现污染物的快速去除,但上述研究仍以实验室研究为主,目标污染物以传统污染物为主,亟需通过多学科交叉创新,进一步评价其放大至商业化生产的可行性和经济性,并将目标污染物拓展至新兴污染物、复合污染物等更广泛的类型,深入探讨 M-nZVI 在实际环境中的应用效果、机理和环境风险,可为 M-nZVI 技术可持续发展提供科学基础。

参考文献 (References)

- [1] Yu J L, Lu M X, He M M, et al. Study on the performance and mechanism of hexavalent chromium removal from water by BC and ATP supported nano-zero-valent iron[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2024, 44(7): 127—136. [于嘉璐, 卢美霞, 何苗苗, 等. 生物炭和凹凸棒土负载纳米零价铁去除水中六价铬的性能与机理研究[J]. *环境科学学报*, 2024, 44(7): 127—136.]
- [2] Xie C W, Gao Y X, Ma X H, et al. Removal of Cr(VI) from water by micro-nano-scale natural pyrite loaded nZVI[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2024, 18(4): 1172—1182. [解崇巍, 高雨欣, 马鑫辉, 等. 微纳米级天然黄铁矿负载 nZVI 去除水中 Cr(VI)[J]. *环境工程学报*, 2024, 18(4):

- 1172—1182.]
- [3] Zhu J L, Guo S C, Xu W J, et al. Preparation of nano iron-modified biochar and its adsorption performance on chromium-containing wastewater[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2023, 17(9): 2891—2898. [朱建龙, 郭硕铖, 徐伟杰, 等. 纳米铁改性生物炭制备及其对含铬废水的吸附性能[J]. *环境工程学报*, 2023, 17(9): 2891—2898.]
- [4] Gao X H, Zhao L Z, Zhang X Y, et al. Study on the degradation of nitrophenol by CMC-nano nickel iron bimetallic[J]. *Applied Chemical Industry*, 2023, 52(12): 3294—3296. [高秀红, 赵玲子, 张馨月, 等. CMC 改性纳米 Ni/Fe 双金属材料去除对硝基苯酚的研究[J]. *应用化工*, 2023, 52(12): 3294—3296.]
- [5] Zhang S, Lyu H H, Tang J C, 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.
- [6] Zhang X G, Wang W, Tan P, et al. Study on the kinetics and mechanisms of Cr (VI) removal by nZVI modified with four modifiers[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 342: 127022.
- [7] Yang S M, Liu A R, Liu J, et al. Advance of sulfidated nanoscale zero-valent iron: Synthesis, properties and environmental application[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2022, 80(11): 1536—1554.
- [8] Zhou H Y, Huang N, Zhao Y K, et al. Dechlorination of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid using biochar-supported nano-palladium/iron: Preparation, characterization, and influencing factors[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2020, 34(12): aoc.6010.
- [9] Qian W, Liang J Y, Zhang W X, et al. A porous biochar supported nanoscale zero-valent iron material highly efficient for the simultaneous remediation of cadmium and lead contaminated soil[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2022, 113: 231—241.
- [10] Li F M, Wang X, Xu X H. Research Progress on Structural Characteristics, Structure-Application Relationships, and Environmental Application of Biochar-Supported Zero Valent Iron(ZVI-BC)[J]. *Current Pollution Reports*, 2023, 9(2): 292—311.
- [11] Quinn J, Geiger C, Clausen C, et al. Field demonstration of DNAPL dehalogenation using emulsified zero-valent iron[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(5): 1309—1318.
- [12] Zhao D, Cheng J, Chen J W. One-step synthesis of bentonite-supported nanoscale Fe/Ni bimetallics for rapid degradation of methyl orange in water[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2014, 12(3): 461—466.
- [13] Martinis E M, Denardin J C, Calderón R, et al. Enhanced removal of mercury and lead by a novel and efficient surface-functionalized imogolite with nanoscale zero-valent iron material[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(14): 20221—20233.
- [14] Maamoun I, Falyouna O, Eljamal R, et al. Multifunctional magnesium hydroxide coating for iron nanoparticles towards prolonged reactivity in Cr (VI) removal from aqueous solutions[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3): 107431.
- [15] Visentin C, da Silva Trentin A W, Braun A B, et al. Nano scale zero valent iron production methods applied to contaminated sites remediation: An overview of production and environmental aspects[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 410: 124614.
- [16] Garcia A N, Zhang Y Y, Ghoshal S, et al. Recent advances in sulfidated zerovalent iron for contaminant transformation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(13): 8464—8483.
- [17] Zeng G M, He Y, Wang F, et al. Toxicity of nanoscale zero-valent iron to soil microorganisms and related defense mechanisms: A review[J]. *Toxics*, 2023, 11(6): 514.
- [18] Xue W J, Huang D L, Zeng G M, et al. Performance and toxicity assessment of nanoscale zero valent iron particles in the remediation of contaminated soil: A review[J]. *Chemosphere*, 2018, 210: 1145—1156.
- [19] Yu Q H, Guo J T, Muhammad Y, et al. Mechanisms of enhanced hexavalent chromium removal from groundwater by sodium carboxymethyl cellulose stabilized zerovalent iron nanoparticles[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 276: 111245.
- [20] Yan K, Lou J, Wang H Z, et al. Research of contaminated sites based on knowledge graph analysis and its development trend[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2021, 58(5): 1234—1245. [严康, 楼骏, 汪海珍, 等. 污染场地研究现状与发展趋势: 基于知识图谱的分析[J]. *土壤学报*, 2021, 58(5): 1234—1245.]
- [21] 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 & Technology*, 2000, 34(12): 2564—2569.
- [22] Cao Z, Liu X, Xu J, et al. Removal of antibiotic florfenicol by sulfide-modified nanoscale zero-valent iron[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(19): 11269—11277.
- [23] Xu J, Wang Y, Weng C, et al. Reactivity, selectivity, and long-term performance of sulfidized nanoscale zerovalent iron with different properties[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(10): 5936—5945.
- [24] He F, Li Z J, Shi S S, et al. Dechlorination of excess trichloroethene by bimetallic and sulfidated nanoscale zero-valent iron[J]. *Environmental Science &*

- Technology, 2018, 52 (15): 8627—8637.
- [25] Wang C, Luo H J, Zhang Z L, et al. Removal of As(III) and As (V) from aqueous solutions using nanoscale zero valent iron-reduced graphite oxide modified composites[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 268: 124—131.
- [26] Prasad K S, Gandhi P, Selvaraj K. Synthesis of green nano iron particles (GnIP) and their application in adsorptive removal of As (III) and As (V) from aqueous solution[J]. Applied Surface Science, 2014, 317: 1052—1059.
- [27] Li Z T, Wang L, Meng J, et al. Zeolite-supported nanoscale zero-valent iron : New findings on simultaneous adsorption of Cd(II), Pb(II), and As(III) in aqueous solution and soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 344: 1—11.
- [28] Li Z T, Wang L, Wu J Z, et al. Zeolite-supported nanoscale zero-valent iron for immobilization of cadmium, lead, and arsenic in farmland soils: Encapsulation mechanisms and indigenous microbial responses[J]. Environmental Pollution, 2020, 260: 114098.
- [29] Hasan M S, Geza M, Vasquez R, et al. Enhanced heavy metal removal from synthetic stormwater using nanoscale zerovalent iron-modified biochar[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2020, 231 (5): 220.
- [30] Qian L B, 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.
- [31] Song M Y, Hu X L, Gu T H, et al. Nanocelluloses affixed nanoscale Zero-Valent Iron (nZVI) for nickel removal: Synthesis, characterization and mechanisms[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10 (3): 107466.
- [32] Xu Q Y, Owens G, Chen Z L. Adsorption and catalytic reduction of rifampicin in wastewaters using hybrid rGO@Fe/Pd nanoparticles[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 264: 121617.
- [33] Jin X Y, Yang L, Lin Q, et al. Investigation of kinetic process and removal mechanism of Cr(VI) in water by green synthesized Fe/Ni nanoparticles[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2022, 42 (10): 284—292. [金晓英, 杨露, 林强, 等. 绿色合成纳米铁镍去除水中 Cr(VI) 的动力学及机理[J]. 环境科学学报, 2022, 42(10): 284—292.]
- [34] 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.
- [35] Li C, Li Y Z, Yang K L, et al. Analysis of enhanced Sb (V) removal by sulfide modified nanoscale zero-valent iron in textile-wastewater environment[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2023, 43 (2): 51—60. [李成, 李毅洲, 杨昆仑, 等. 纳米零价铁硫化改性对印染废水中锑的强化去除机制研究[J]. 环境科学学报, 2023, 43(2): 51—60.]
- [36] Liang L, Li X Q, Guo Y Q, 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.
- [37] Sun Y B, Ding C C, Cheng W C, et al. Simultaneous adsorption and reduction of U (VI) on reduced graphene oxide-supported nanoscale zerovalent iron[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 280: 399—408.
- [38] Wu S H, He H J, Li X, et al. Insights into atrazine degradation by persulfate activation using composite of nanoscale zero-valent iron and graphene: Performances and mechanisms[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 341: 126—136.
- [39] Jiang X, Guo Y H, Zhang L B, et al. Catalytic degradation of tetracycline hydrochloride by persulfate activated with nano Fe0 immobilized mesoporous carbon[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 341: 392—401.
- [40] Zhang W X. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2003, 5 (3/4): 323—332.
- [41] Zheng Z Q, Lu G N, Wang R, et al. Effects of surfactant on the degradation of 2, 2', 4, 4'-tetrabromodiphenyl ether (BDE-47) by nanoscale Ag/Fe particles: Kinetics, mechanisms and intermediates[J]. Environmental Pollution, 2019, 245: 780—788.
- [42] Devlin J F, Allin K O. Major anion effects on the kinetics and reactivity of granular iron in glass-encased magnet batch reactor experiments[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39 (6): 1868—1874.
- [43] Mangayayam M, Dideriksen K, Ceccato M, et al. The structure of sulfidized zero-valent iron by one-pot synthesis : Impact on contaminant selectivity and long-term performance[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53 (8): 4389—4396.
- [44] Dong H R, Xie Y K, Zeng G M, et al. The dual effects of carboxymethyl cellulose on the colloidal stability and toxicity of nanoscale zero-valent iron[J]. Chemosphere, 2016, 144: 1682—1689.
- [45] Wang X, Du Y, He X, et al. Remediation efficiency of

- arsenic-contaminated paddy soil with modified nano-zero-valent iron[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2017, 30 (9): 1406—1414.
- [46] Shi L N, Zhang X, Chen Z L. Removal of chromium(VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron[J]. *Water Research*, 2011, 45 (2): 886—892.
- [47] Tomašević Pilipović D, Kerkez D, Dalmacija B, et al. Remediation of toxic metal contaminated sediment using three types of nZVI supported materials[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2018, 101 (6): 725—731.
- [48] Gui C, Song C H, Qian W M, et al. Preparation of nano-iron/biochar based on waste solanaceae plants and its adsorption and purification of chromium (VI) containing wastewater[J]. *Materials Reports*, 2024, 38 (18): 257—265. [桂超, 宋晨浩, 钱文敏, 等. 基于废弃茄科植物的纳米铁/生物炭制备及其对含铬 (VI) 废水的吸附净化研究[J]. *材料导报*, 2024, 38 (18): 257—265.]

(责任编辑：陈荣府)