

羧甲基纤维素钠对纳米 Fe_3O_4 在石英砂中迁移的影响*

钟华^{1,2†}, 崔朋^{1,2}, 董浩然^{1,2}, 张俊涛^{1,2}, 张丽娜^{1,2}, 田亚灵^{1,2}, 曾光明^{1,2}

(1.湖南大学 环境科学与工程学院, 湖南长沙 410082;

2.环境生物与控制教育部重点实验室(湖南大学), 湖南长沙 410082)

摘要:为提高纳米四氧化三铁(MNPs)在悬浊液中的稳定性,强化其在多孔介质中的迁移能力,实验选用羧甲基纤维素钠(CMC)修饰 MNPs,通过 zeta 电位、颗粒粒径和沉降曲线的变化考察了修饰前后的 MNPs 在模拟地下水溶液中的稳定性,并通过一维柱实验考察了修饰前后的 MNPs 在石英砂介质中的迁移性能.结果表明:由于 CMC 对 MNPs 的修饰增大了 MNPs 表面的负电荷电量,有效抑制了 MNPs 的团聚,从而使得 MNPs 在 CMC 溶液中的稳定性远高于其在背景模拟地下水溶液的稳定性,相应作用也使得 CMC 修饰下的 MNPs 在石英砂介质中的迁移性能大大增强.

关键词:纳米四氧化三铁;羧甲基纤维素钠;多孔介质;稳定性;迁移

中图分类号:X523

文献标志码:A

Influence of Carboxymethyl Cellulose on Transport of Magnetite Nanoparticles in Quartz Sand

ZHONG Hua^{1,2†}, CUI Peng^{1,2}, DONG Haoran^{1,2}, ZHANG Juntao^{1,2},
ZHANG Lina^{1,2}, TIAN Yaling^{1,2}, ZENG Guangming^{1,2}

(1.College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2.Key Laboratory of Environmental Biology and Pollution Control (Hunan University), Ministry of Education, Changsha 410082, China)

Abstract: In order to increase the stability of magnetite nanoparticles (MNPs) in suspensions and enhance their transport in the porous media, carboxymethyl cellulose (CMC) was used to modify MNPs. Batch experiments were conducted to investigate the stability of bare MNPs and CMC-modified MNPs in the artificial groundwater (AGW). Influence of CMC on MNPs transport in the quartz sand was also studied by using 1-D column experiments. The increase of surface charge due to CMC modification inhibited agglomeration of MNPs, and thus increased the stability of MNPs in the CMC solution. Such effects also greatly promoted the transport of MNPs in the quartz sand.

Key words: magnetite nanoparticles; carboxymethyl cellulose; porous media; stability; transport

纳米四氧化三铁 (Magnetite Nanoparticles, MNPs)是指粒径在 1~100 nm 范围内的四氧化三

铁粒子.由于具有比表面积大和反应活性高的性质, MNPs 可以有效吸附及固定无机离子,同时也可以

* 收稿日期:2017-02-28

基金项目:国家自然科学基金青年基金资助项目(51409100), National Natural Science Foundation of China(51409100); 国家自然科学基金资助项目(51378192), National Natural Science Foundation of China(51378192)

作者简介:钟华(1980—),男,湖南株洲人,湖南大学教授,博士

† 通讯联系人, E-mail: zhonghua@hnu.edu.cn

催化或激活高级氧化反应去除难以自然降解的有机物^[1].如 Liang 和 Pan 等人^[2-3]发现使用 MNPs 可以有效地吸附固定土壤中的砷酸盐和无机磷. Ding 等人^[4]研究结果表明 MNPs 激活过硫酸盐对污染水体中的诺氟沙星具有良好的降解效果.因此 MNPs 在受污染土壤及地下水的原位修复应用中有很大潜力.

在纳米零价铁(nZVI)或 MNPs 等纳米铁系物的原位修复实践中,通常采取注入井的方式将纳米粒子悬浊液注入污染区的含水层,形成高效反应区,灵活、经济地处理地下水.想要获得良好的修复效果,纳米粒子需要在地下环境中进行长距离迁移,才能被传输到污染区域,进而有效地发挥其作用.但是这些纳米铁系物的迁移能力普遍较差,研究表明,在水溶液携带下纳米铁系物在多孔介质中迁移距离为几厘米或者十几厘米^[5-6].这主要因为铁及其氧化物纳米粒子的表面能较高,易聚合成微米级团聚体^[7],团聚体在传输过程中易沉积并附着在多孔介质颗粒表面或截留在多孔介质孔隙中,从而使其在多孔介质中的迁移严重受阻.

为了克服该缺陷,使 MNPs 在土壤中的迁移性增强,可利用诸如聚丙烯酸(PAA)、腐殖酸(HA)、羧甲基纤维素钠(CMC)之类的修饰剂对 MNPs 表面进行修饰,增大颗粒间的空间位阻和静电斥力,使势垒增大,从而形成热力学稳定性较强的修饰 MNPs^[3,8-10].其中,修饰剂 CMC 因其具有廉价易得、易降解等特性而受到广泛关注. CMC 修饰 MNPs 粒子主要有两种途径^[11-12]:一是在 MNPs 制备过程中添加 CMC,通过化学沉淀反应生成粒径均匀的 CMC-MNPs 粒子,将洗涤干燥后的 CMC-MNPs 粒子制成水相悬浊液;二是将制备好的 MNPs 加入到 CMC 溶液中,搅拌、超声待其分散均匀后制成 CMC-MNPs 悬浊液.通过第 1 种方法制成的 CMC-MNPs 粒子,羧基与四氧化三铁中的铁离子结合成牢固的共价键,使 CMC 紧密地吸附在单个 MNPs 粒子表面,虽然增强了 MNPs 的稳定性,同时也可能抑制污染物或氧化剂与 MNPs 粒子的接触,从而降低污染物的去除效率^[3,13].而通过第 2 种方法制成的 CMC-MNPs 悬浊液, MNPs 颗粒表面大部分的 CMC 可以通过水洗脱附的方式去除^[11],可降低 CMC 对原位反应带中 MNPs 反应活性的影响,因此在实际应用中可能具有更大的优势.虽然 CMC 修饰 MNPs 的方法已有诸多报道,但关于修饰后的 MNPs 的稳定性及其在多孔介质中迁

移性能却少有研究.

基于以上原因,本研究通过沉降曲线、颗粒粒径、zeta 电位等方法,考察了第 2 种方法得到的 CMC-MNPs 粒子在模拟地下水溶液中的稳定性,并通过一维柱实验考察了 CMC-MNPs 粒子在模拟地下水饱和的石英砂多孔介质中的迁移能力.

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

纳米四氧化三铁粉末($\geq 98\%$, 20 nm)购于上海麦克林生化科技有限公司;羧甲基纤维素钠(分析纯)购于上海阿拉丁试剂有限公司;盐酸(分析纯)购于北京化学试剂公司;石英砂购于广州智磊建材有限公司,将过筛后的石英砂(150~212 μm) 在盐酸中清洗浸泡 24 h,再以纯水超声洗净,直至清洗水的 pH 为中性,之后风干备用;背景溶液为纯水配制的模拟地下水溶液(AGW),主要成分为(g/L): NaCl 0.006, CaSO₄ 0.012, NaHCO₃ 0.012, KNO₃ 0.002, MgSO₄ · 7H₂O 0.035^[14].

实验中用到的主要仪器包括紫外分光光度计(岛津公司 UV-2500); 哈希便携式分光光度计(Hach 公司 DR-2800); 无阀流体泵(美国 FMIQG-6); 电子搅拌器(江苏三和 JJ-1); zeta 电位及粒度分析仪(英国 Malvern Nano-ZS90).

1.2 实验方法

1.2.1 zeta 电位和粒径的测定

有报道指出,5 g/L CMC 修饰 n-ZVI 取得较好的效果^[15],故本研究选取修饰 MNPs 的 CMC 浓度为 5 g/L.称取 0.2 g(MNPs)粉末加入到 100 mL AGW 溶液中,机械搅拌 30 min 并超声振荡 30 min,制得 MNPs 悬浊液.称取 0.5 g(CMC)粉末均匀撒于 100 mL AGW 溶液表面,待粉末吸水溶胀之后再充分搅拌,混合均匀后静置 24 h 使 CMC 完全溶解.称取 0.2 g(MNPs)粉末加入到 CMC 溶液中,机械搅拌 30 min 并超声振荡 30 min,制得 CMC-MNPs 悬浊液.

分散系中的带电粒子会在外加电场作用下发生电泳,电泳速率与粒子的 zeta 电位相关.而动态光散射(dynamic light scattering, DLS)可以检测到微小粒子布朗运动所产生的散射光的波动变化,用来计算悬浊液中粒子的粒径大小及其分布.基于以上原理,在 MNPs 悬浊液或 CMC-MNPs 悬浊液制取完成之时,即使用 zeta 电位及粒度分析仪分别测

定 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时悬浊液中 MNPs 粒子的 zeta 电位和 DLS 粒径。

1.2.2 MNPs 在 AGW 和 CMC 溶液中的沉降实验

在 MNPs 悬浊液或 CMC-MNPs 悬浊液制取完成之时,立刻量取悬浊液 1.5 mL 分别置于比色皿中,用紫外分光光度计(岛津公司 UV-2500)在 508 nm 波长处测定吸光度随时间的变化,并绘制相对吸光度(不同时间的吸光度与初始吸光度的比值)和时间的关系图。

1.2.3 柱试验

实验选用钢化玻璃柱,柱子规格为 $\varphi 2\text{ cm} \times 16\text{ cm}$,柱子两端装有不锈钢筛网来保证布水均匀性。向柱中均匀填入石英砂,压实后向石英砂柱中通入二氧化碳气体以去除其中空气。用无阀流体泵从石英砂柱底端通入加热法脱气后的 AGW 溶液直至砂柱饱和(柱子保持恒重),然后通入保守示踪剂(PF-BA),绘制其穿透曲线(出水中溶质相对浓度随流出液相对孔隙体积数(PV)的变化曲线)验证柱子的均质性。实验装置见图 1,填充介质参数见表 1。

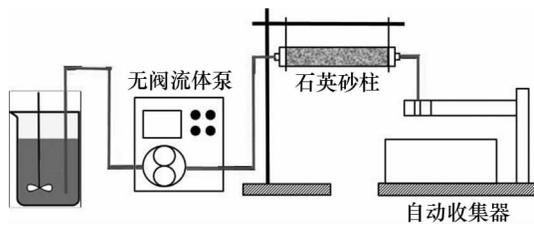


图 1 柱实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the column experimental setup

表 1 模拟柱实验参数

Tab.1 Typical conditions and parameters for column experiments

项目	数值
MNPs 初始浓度 $C_0/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	2
CMC 质量百分比浓度 $C/\%$	0.5
石英砂粒径 $d/\mu\text{m}$	150~212
石英砂填充密度 $\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.45
孔隙体积 PV/mL	20.3
孔隙率 n	0.404
达西流速 $v/(\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$	0.04

柱试验分 2 组,每组分 2 轮进行。第 1 组柱实验流入液为 MNPs 悬浊液在量筒中静置 10 h 后得到的上层液(MNPs 浓度约 22 mg/L)。第 2 组柱实验的流入液为 CMC-MNPs 悬浊液(约 2 g/L)。流入液边机械搅拌(100 r/min)边通过无阀流体泵以 3 mL/min 的流量注入到石英砂柱中。每组柱试验第

一轮注入体积约 4 个 PV,第二轮注入体积约 300 个 PV。每轮悬浊液注入完毕后,立刻切换流入液为 AGW 溶液对柱子进行淋洗,直至流出液中 MNPs 的浓度为 0。不同时间的流出液样品,用盐酸消解,待 MNPs 完全溶解后,取消解液 1 mL ,加入醋酸盐缓冲溶液调节 pH 值至 $3\sim 5$,静置 10 min ,再利用 Ferrozine 比色法(Hach No.8008)测定总铁的浓度,进而换算出流出液中 MNPs 浓度,得到流出液中 MNPs 的相对浓度(以出水 MNPs 浓度 C 与 MNPs 初始浓度 C_0 之比 C/C_0 表征),并绘制穿透曲线。第 2 组柱实验中收集淋洗段的流出液并称重,利用蒽酮分光光度法^[16]测定淋洗段不同时间流出液中 CMC 的浓度,绘制淋洗曲线并计算流出液中 CMC 的总量。

2 结果与讨论

2.1 zeta 电位和粒径

zeta 电位是胶体或纳米粒子分散体系中,粒子滑动面与溶液本体之间的电势差,它是表征分散系稳定性的重要指标。MNPs 粒子平均粒径的变化则可间接反映悬浊液中粒子间相互聚集的现象。一般说来,MNPs 粒子平均粒径越小,zeta 电位绝对值越高,体系越稳定。

由表 2 可知,当 $\text{pH}=7$ 时,水相悬浊液中未修饰 MNPs 的 zeta 电位为 -3.8 mV 。这是由于四氧化三铁的等电点约为 6.5 ^[5],当悬浊液的 pH 值高于 6.5 时,MNPs 粒子表面荷负电^[17]。在加入 0.5% 的 CMC 后,修饰后的 MNPs 粒子 zeta 电位明显降低,约为 -36.7 mV 。通常认为,分散系中分散粒子 zeta 电位的绝对值高于 30 mV 时,该分散系具有较好的稳定性^[18]。未修饰的 MNPs 粒子与 CMC-MNPs 粒子的 DLS 平均粒径分别为 1974 nm 和 58 nm 。CMC-MNPs 粒子的粒径略高于实际粒径(20 nm)。原因可能是 CMC 的表面修饰使得粒子粒径增大,且 DLS 方法测得的粒径值一般大于粒子的实际粒径^[19]。未改性的 MNPs 粒子的 DLS 粒径则远高于 MNPs 粒子的实际粒径。以上结果表明 CMC 修饰 MNPs 时,增加了 MNPs 粒子表面携带的负电荷,使得相同条件下的 MNPs 粒子的 zeta 电位大幅降低,同时带负电荷的 MNPs 粒子之间相互排斥,粒子团聚现象明显减弱。其他关于 CMC 修饰对纳米零价铁粒子 zeta 电位、平均粒径影响的研究中也有类似发现^[20-21]。

表2 MNP的 zeta 电位和粒径
Tab.2 Zeta potential and DLS size of MNPs

粒子	DLS 粒径 d/nm	zeta 电位 ζ/mV
原始 MNPs	20	—
未修饰 MNPs	1 974	-3.8
CMC-MNPs	58	-36.7

2.2 MNPs 在 AGW 和 CMC 溶液中的沉降性能

MNPs 在溶液中的沉降实验用来进一步表征 MNPs 的稳定性.在该实验中,吸光度的变化主要是由于 MNPs 粒子团聚加速了悬浮液中粒子的沉降,使悬浊液中 MNPs 数量降低,从而反映了 MNPs 粒子稳定性随时间的变化.图 2 为 MNPs 和 CMC-MNPs 在 AGW 溶液中的沉降曲线.在 AGW 溶液中, MNPs 粒子迅速团聚并在重力的作用下迅速沉降,悬浊液吸光度在 1 h 内降低至原来的 18%,此后 3 h 吸光度继续降低至原来的 10% 以下并基本保持稳定.而 CMC-MNPs 悬浊液吸光度下降缓慢,10 h 后还维持在原有吸光度的 70% 以上.可见,当 CMC 存在时, MNPs 粒子的分散性和稳定性大大增强.这是由于 CMC 包覆在 MNPs 粒子表面,使得 MNPs 粒子表面的荷电量增加(zeta 电位由未修饰之前的一 3.8 mV 降低至 -36.7 mV),粒子间的排斥力增强.另外 CMC 的长链高分子结构所导致的空间位阻作用也能抑制 MNPs 粒子的团聚^[13,22].

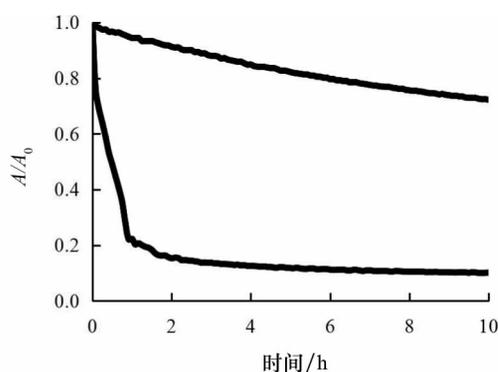


图2 MNPs 和 CMC-MNPs 在 AGW 溶液中的沉降曲线

Fig.2 The sedimentation curves of MNPs and CMC-MNPs in AGW solution

2.3 CMC 修饰的 MNPs 在多孔介质中迁移性能

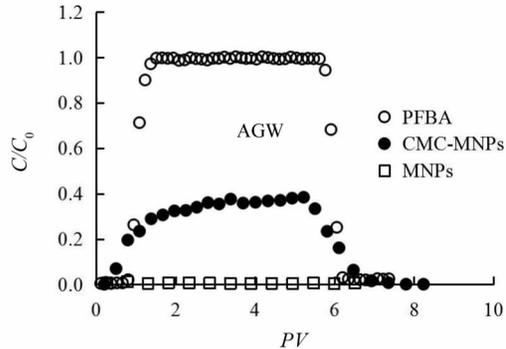
图 3(a)是在粒径为 150~212 μm 的石英砂中, PFBA, MNPs 悬浊液(22 mg/L)以及 CMC-MNPs 悬浊液(2 g/L)的穿透曲线.其中 PFBA 作为一种保守示踪剂,性质稳定,不易被吸附和降解,可以用来检测柱子中石英砂介质的均质性.由 PFBA 的穿透曲线可知,当注入 PFBA 溶液时,流出液中 PFBA

的相对浓度迅速升高,约 1 个 PV 后, C/C_0 上升到 0.5,之后穿透曲线上升到平台($C/C_0 = 1$)并保持不变.用 AGW 溶液淋洗柱子时,流出液中 PFBA 的浓度迅速降低到 0.整个 PFBA 的传输过程并未出现迟滞、拖尾,表明柱中的石英砂填充均匀.

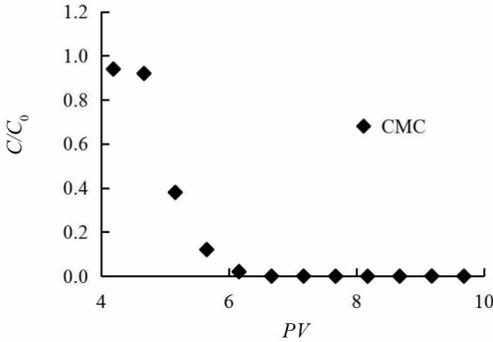
以 3 mL/min 的流量向砂柱中注入约 4 个 PV 的 MNPs 悬浊液时,流出液中没有检出 MNPs,表明 MNPs 粒子被完全截留,未发生穿透.以同样的流速注入 CMC-MNPs 悬浊液, MNPs 相对于 PFBA 更早地发生了穿透,反映出胶体粒子迁移过程中的择径传输特征.1 个 PV 后流出液中 MNPs 的相对浓度 C/C_0 升高至 0.29,之后随着进水体积的增加(1~4 PV), C/C_0 缓慢升高至 0.37,显示出胶体粒子传输过程中的附着占位现象(blocking).在 4.2 PV 时切换流入液为 AGW 溶液对砂柱进行淋洗,3 个 PV 后流出液中基本检测不到 MNPs.根据质量守恒计算得出,向砂柱中注入 164 mg CMC 修饰下的 MNPs 粒子,42% 的 MNPs 穿透石英砂介质,而 AGW 溶液的淋洗并没有使截留在柱子中 MNPs 发生迁移.以上实验结果表明,在粒径为 150~212 μm 的石英砂柱中, CMC 修饰下的 MNPs 粒子在石英砂介质中的迁移能力远远强于未修饰的 MNPs 粒子. Raychoudhury 等人^[15]的实验结果显示,使用 5 g/L CMC 溶液修饰后的 $n\text{ZVI}$ (0.7 g/L)进行一维砂柱迁移实验,在长度为 9 cm 的砂柱中, $n\text{ZVI}$ 穿透曲线的平台在 0.5 左右.本研究中 MNPs 穿透曲线的平台在 0.4 左右,与 $n\text{ZVI}$ 穿透曲线的平台高度接近,5 g/L CMC 修饰 MNPs 达到了与修饰 $n\text{ZVI}$ 类似的效果.根据颗粒过滤理论,粒子在多孔介质中的捕集主要有 3 个方面组成:截滤、吸附和重力沉降^[23].利用 CMC 对 MNPs 进行修饰,大大减弱了粒子的团聚(粒径显著减小,表 2),降低了截滤的发生概率;另一方面,作为填充介质的石英砂表面带负电^[24-25],修饰后的 MNPs 粒子表面负电荷电量增加(zeta 电位降低,表 2),使得 MNPs-石英砂间的静电斥力增强,减弱了 MNPs 颗粒在石英砂表面的吸附.粒子团聚的削弱也弱化了传输过程中由于重力沉降导致的粒子捕集.以上因素使得 MNPs 粒子的迁移能力增强.

由图 3(b)可知,注入 AGW 溶液淋洗砂柱后(起点 4.2 PV),流出液中 CMC 的相对浓度迅速降低,注入量 3 个 PV 时 C/C_0 降为 0(低于检测限 10 mg/L)且没有拖尾.计算得出流出液中 CMC 的总量是 1 个 PV 孔隙体积中 CMC 总量的 99.7%,说明

柱中孔隙内的 CMC 被完全淋洗出来.以上结果表明 CMC 在石英砂介质中的迁移性能很好且没有残留.



(a)未修饰的MNPs及CMC-MNPs在石英砂柱中的穿透曲线



(b)CMC的淋洗曲线

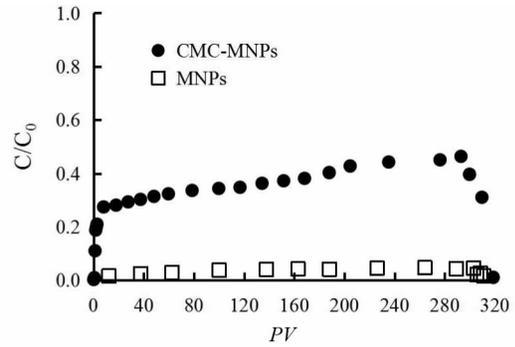
图 3 CMC 对 MNPs 迁移能力的影响

Fig.3 Influence of CMC on transport ability of MNPs

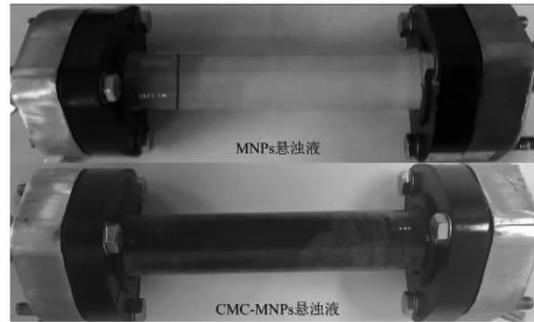
图 4(a)是向石英砂柱中注入约 6 L(300 PV) MNPs 悬浊液或 CMC-MNPs 悬浊液时, MNPs 在石英砂柱中的穿透曲线.图 4(b)为与之相对应的石英砂柱实物图.向砂柱中持续注入未修饰的 MNPs 虽使平台略有升高($C/C_0 = 0.05$),但仍无法导致 MNPs 的有效迁移,仅 4%的 MNPs 穿透石英砂柱,从实物图也可以看出大部分 MNPs 粒子被截留在距砂柱注入端 3 cm 的范围内;而相同实验条件下, CMC 修饰的 MNPs 有持续显著穿透,最终有 45%的 MNPs 迁移出砂柱, MNPs 粒子则在柱子长度范围内均有分布.向石英砂柱中大量注入 CMC-MNPs 悬浊液后, MNPs 粒子穿透比例持续增加,原因是 MNPs 粒子在石英砂介质表面的吸附占位作用使得有效吸附位点的数量随着吸附量的增多而减少,导致石英砂介质对 MNPs 粒子截留效率降低.

3 结 论

1)CMC 的修饰使 MNPs 粒子荷电量增加,颗粒团聚被抑制.相对于未修饰的 MNPs, CMC 修饰



(a)MNPs及CMC-MNPs在石英砂柱中的穿透曲线



(b)MNPs在石英砂柱中的迁移情况实物图

图 4 长时间注入条件下 MNPs 在石英砂柱中的迁移情况

Fig.4 Transport of MNPs in the quartz sand column under long-term bare MNPs and CMC-MNPs injection

的 MNPs 稳定性及分散性均大大增强.

2)由于 MNPs 粒子荷电量的增加以及空间位阻效应,CMC 的修饰有效促进了 MNPs 粒子在石英砂介质中的迁移能力.使用模拟地下水溶液淋洗石英砂柱,砂质土壤孔隙内的 CMC 基本没有残留. CMC 的修饰对于增强 MNPs 在地下水原位修复中的应用有较大潜力.

参考文献

- [1] KONG S H, WATTS R J, CHOI J H. Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide[J]. *Chemosphere*, 1998, 37(8): 1473-1482.
- [2] LIANG Qiqi, ZHAO Dongye. Immobilization of arsenate in a sandy loam soil using starch-stabilized magnetite nanoparticles [J]. *J Hazard Mater*, 2014, 271: 16-23.
- [3] PAN Gang, LI Lei, ZHAO Dongye, et al. Immobilization of non-point phosphorus using stabilized magnetite nanoparticles with enhanced transportability and reactivity in soils [J]. *Environ Pollut*, 2010, 158(1): 35-40.
- [4] DING Dahu, LIU Chao, JI Yuefei, et al. Mechanism insight of degradation of norfloxacin by magnetite nanoparticles activated persulfate: Identification of radicals and degradation pathway [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 308: 330-339.
- [5] BEN-MOSHE T, DRROR I, BERKOWITZ B. Transport of

- metal oxide nanoparticles in saturated porous media[J]. *Chemosphere*, 2010, 81(3): 387–393.
- [6] LI Xiaoqin, ELLIOTT D W, ZHANG Weixian. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects [J]. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2006, 31(4): 111–122.
- [7] 杨麒, 伍秀琼, 钟宇, 等. 活性炭负载纳米零价铁去除溴酸盐的研究[J]. *湖南大学学报: 自然科学版*, 2013, 40(12): 97–102. YANG Qi, WU Xiuqiong, ZHONG Yu, *et al.* Removal of bromate using nanoscale zero-valent iron supported on activated carbon [J]. *Journal of Hunan University: Natural Sciences*, 2013, 40(12): 97–102. (In Chinese)
- [8] HU J D, ZEVI Y, KOU X M, *et al.* Effect of dissolved organic matter on the stability of magnetite nanoparticles under different pH and ionic strength conditions [J]. *Sci Total Environ*, 2010, 408(16): 3477–3489.
- [9] ERSENKAL D A, ZIYLAN A, INCE N H, *et al.* Impact of dilution on the transport of poly(acrylic acid) supported magnetite nanoparticles in porous media [J]. *J Contam Hydrol*, 2011, 126(3/4): 248–257.
- [10] KEYHANIAN F, SHARIATI S, FARAJI M, *et al.* Magnetite nanoparticles with surface modification for removal of methyl violet from aqueous solutions [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2016, 9: S348–S354.
- [11] MACCARINI M, ATREI A, INNOCENTI C, *et al.* Interactions at the CMC/magnetite interface: Implications for the stability of aqueous dispersions and the magnetic properties of magnetite nanoparticles [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, 462: 107–114.
- [12] LI Jing, BHATTACHARJEE S, GHOSHAL S. The effects of viscosity of carboxymethyl cellulose on aggregation and transport of nanoscale zerovalent iron [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 481: 451–459.
- [13] HE Feng, ZHAO Dongye, LIU Juncheng, *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.
- [14] BAI Guiyun, BRUSSEAU M L, MILLER R M. Influence of a rhamnolipid biosurfactant on the transport of bacteria through a sandy soil [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1997, 63(5): 1866–1873.
- [15] RAYCHOUDHURY T, TUFENKJI N, GHOSHAL S. Aggregation and deposition kinetics of carboxymethyl cellulose-modified zero-valent iron nanoparticles in porous media [J]. *Water Res*, 2012, 46(6): 1735–44.
- [16] 陆海燕, 宋美, 史卫东, 等. 萘酮光度法测定羧甲基纤维素钠 [J]. *天津科技大学学报*, 1996, 11(2): 86–88. LU Haiyan, SONG Mei, SHI Weidong, *et al.* Determination of carboxymethyl cellulose by spectrophotometric analysis of anthrone coloration [J]. *Journal of Tianjin Institute of Light Industry*, 1996, 11(2): 86–88. (In Chinese)
- [17] 余健, 赵令晖, 唐浩, 等. In_2S_3 -Ag/TiO₂三元纳米体系光催化降解2,4-D的实验研究 [J]. *湖南大学学报: 自然科学版*, 2015, 42(12): 107–114. YU Jian, ZHAO Linghui, TANG Hao, *et al.* The investigation of photodegradation of 2,4-D by the three-component system In_2S_3 -Ag/TiO₂ nanotube arrays [J]. *Journal of Hunan University: Natural Sciences*, 2015, 42(12): 107–114. (In Chinese)
- [18] MELENDREZ M F, CARDENAS G, Arbiol J. Synthesis and characterization of gallium colloidal nanoparticles [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2010, 346(2): 279–287.
- [19] ZHONG Hua, YANG Xin, TAN Fei, *et al.* Aggregate-based sub-CMC solubilization of n-Alkanes by monorhamnolipid biosurfactant [J]. *New J Chem*, 2016, 40(3): 2028–2035.
- [20] 殷其亮, 李筱琴, 李瑛, 等. 羧甲基纤维素钠改性零价铁在石英砂中的迁移能力 [J]. *化工进展*, 2013, 32(7): 1598–1603. YIN Qiliang, LI Xiaoqin, LI Ying, *et al.* Transport of CMC modified zero-valent iron particles in quartz sand [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2013, 32(7): 1598–1603. (In Chinese)
- [21] HE Feng, ZHAO Dongye. Manipulating the size and dispersibility of zerovalent iron nanoparticles by use of carboxymethyl cellulose stabilizers [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(17): 6216–6221.
- [22] BRAIN L, CUSHING V, CHARLES J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles [J]. *Chem Rev*, 2004, 104: 3893–3946.
- [23] 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(5): 795–814.
- [24] YUKSELEN A Y, KAYA A. A study of factors affecting on the zeta potential of kaolinite and quartz powder [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2011, 62(4): 697–705.
- [25] LIU Guansheng, ZHONG Hua, JIANG Yongbing, *et al.* Effect of low-concentration rhamnolipid biosurfactant on *Pseudomonas aeruginosa* transport in natural porous media [J]. *Water Resources Research*, 2017, 53: 1–14.