

Remediation of Soil Contaminated with Heavy Metals by Using Nanomaterials

Weili Zhang, Haiyun Jiang, Xiaoxi Zeng, Jianxin Tang*

Hunan Key Laboratory of Green Packaging and Biological Nanotechnology, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan
Email: *jxtang0733@163.com

Received: Mar. 8th, 2018; accepted: Mar. 19th, 2018; published: Mar. 28th, 2018

Abstract

Nanomaterials using as remediation agents of soil contaminated with heavy metals were reviewed including nano-mineral, nano-char, nano metal and metallic oxide as well as their composites. When nanomaterials are used as remediation agents of contaminated soil, there are three aspects need to be further explored. First is remediation mechanism, especially synergism or antagonism between remediation agents, heavy metals and soil. It is also suggested that adsorption kinetics should be analyzed at incorporation of adsorption mechanism. The second is the influence on secondary pollution deriving from remediation agents. And the last one is long-term immobilization efficiency of remediation agents. At the same time, an amount of research should be focused on plot experiments.

Keywords

Nanomaterials, Heavy Metals, Contamination, Remediation Agents

纳米材料在土壤重金属污染处理中的应用

张维莉, 蒋海云, 曾晓希, 汤建新*

湖南工业大学绿色包装与纳米技术应用重点实验室, 湖南 株洲
Email: *jxtang0733@163.com

收稿日期: 2018年3月8日; 录用日期: 2018年3月19日; 发布日期: 2018年3月28日

摘 要

应用纳米材料解决土壤重金属污染的问题是当前的研究热点。本文分别介绍了纳米黏土矿物、纳米炭材
*通讯作者。

料、纳米金属与金属氧化物及其复合材料作为钝化剂在土壤重金属污染治理中的应用研究现状。同时指出, 纳米材料作为钝化剂还需要加强三个方面的研究。一是钝化机理的研究, 特别是研究重金属离子之间竞争吸附行为, 以及纳米钝化剂与土壤中介质或钝化剂之间的协同作用机制; 同时吸附动力学分析应结合吸附机理进行。其二是加强纳米钝化剂对环境可能产生的二次污染的影响研究。最后指出土壤重金属污染的长效性还有待研究, 同时需要开展大量的原土实验研究。

关键词

纳米材料, 重金属, 污染, 钝化剂

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

工业化和城镇化的不断发展, 推动社会经济发展的同时, 对生态环境也造成了一定的破坏。其中土壤重金属污染对生态环境的恶化现象尤为突出[1]。据统计, 目前我国耕地面积近 20% 都存在不同程度的重金属污染。这对现代农业和可持续发展的农业生态环境安全、农产品质量安全构成了严重威胁。土壤中铅、镉、汞、砷、铬、铜、锌等重金属不易被微生物分解, 累积在土壤中不仅有可能影响作物生长, 甚至会通过食物链转移蓄积在人体内(图 1), 从而严重危害人体健康[2] [3] [4]。因而必须采取有效措施控制和消除土壤污染源。同时对已造成污染的土壤要消除污染物或抑制其迁移。

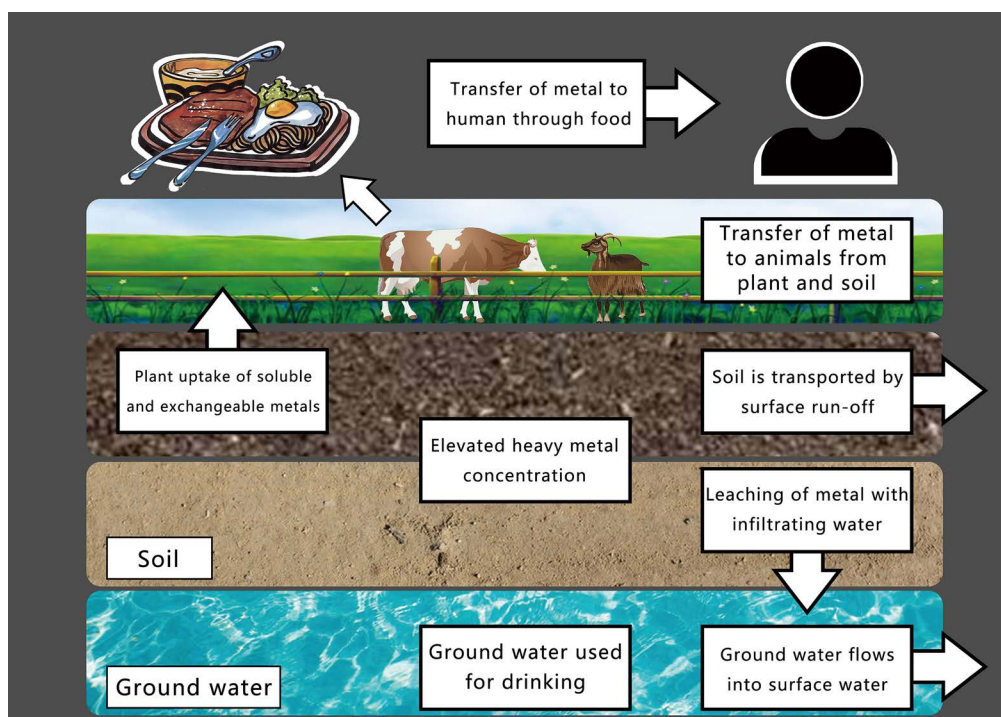


Figure 1. Metal absorption process from water, soil and air to food chain and finally to humans

图 1. 重金属通过食物链蓄积在人体中的示意图

目前,消除或减少土壤重金属污染问题采用的方法主要有生物防治法、增施有机肥法、电动力学法、钝化剂法等[5]。生物防治法是利用生物降解或植物吸收而净化土壤,如连续种植一种羊齿铁角蕨可有效降低土壤中镉含量[6]。增施有机肥可增加土壤对重金属的容纳能力,加强土壤对重金属的吸附,从而减少作物的吸收。电动力学法是利用土壤颗粒存在双电层和间隙里水中离子带电的特性,通过外加电场富集或吸附土壤重金属从而去除重金属的一种修复方式。加钝化剂则是利用钝化剂本身对土壤重金属的吸附固着作用或离子交换作用等抑制作物对重金属的吸收。在以上几种方法中,生物防治法对于治理土壤重金属污染效果较好,但周期较长,且一种植物不是对所有重金属都具有较强的吸收能力。增施有机肥可减少作物对重金属的吸收,但土壤环境改变,重金属将会被重新激活。电动力学法这种修复技术在一些欧美国家已经进入商业化阶段,不足之处是该法只适用于低渗透性的粘土和淤泥。由于重金属不可降解,要从土壤中去掉耗时耗财,而通过添加纳米材料钝化重金属、并抑制作物吸收是一种较为经济的处理方式[7][8]。事实上,部分钝化剂中某些元素还能促进作物的生长。因此,发现筛选合适的纳米材料,并进行相应的改性研究,以更好地吸附固着重金属是土壤重金属污染治理的重要课题。

2. 纳米材料钝化土壤重金属的研究

当前用于土壤重金属污染治理的纳米材料主要有纳米结构矿物、纳米金属及氧化物、生物质纳米炭以及其它纳米炭材料。

2.1. 纳米结构矿物

用于土壤重金属污染治理的纳米结构矿物多为铝硅酸盐化合物与含磷矿石。其内部含有丰富的孔结构,一方面可利用多孔吸附固着重金属;另一方面材料中活泼阳离子与重金属离子通过离子交换也可留住部分重金属(图2)。此外,矿物中含有多种作物生长所需的元素,可促进作物生长。

目前研究应用的矿物有纳米沸石、高岭土、膨润土、及埃洛石、纳米羟基磷灰石以及磷铁矿等。熊仕娟等[9]研究了纳米沸石对土壤中重金属 Cd 的影响。结果表明,纳米沸石具有大的比表面积,能够大量吸附固着 Cd^{2+} ,并能促进土壤中可交换态镉(生物有效态)向铁锰氧化态、碳酸盐态、有机态及残渣态镉(非生物有效态)的转化。盆栽大白菜的实验也证实,纳米沸石可降低大白菜对重金属镉的吸附,沸石的含量越高(低于 $20 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$),降低可交换态镉的效果越明显,然而含量过高对大白菜的生长有抑制作用;当沸石含量低于 $10 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,沸石中的钾、钙、镁以及硅等元素可提高土壤养分,对大白菜的生长具有促进作用。Kurczewska 等[10]利用埃洛石治理土壤重金属污染时发现,埃洛石表面带有正电荷和负电荷,可以同时与阴阳离子形成络合结构,对铜、锌、铅、砷的吸附量分别为 $67.64\sim 157.79$ 、 $41.60\sim 95.78$ 、 $28.10\sim 76.14$ 、 $3.96\sim 8.90 \text{ mg/kg}$ 。也有研究表明,埃洛石经溴化铵改性后可较好的吸附金属铬[11];N-(2-吡啶基)丁酰胺酸处理后有利于吸附铅[12]。

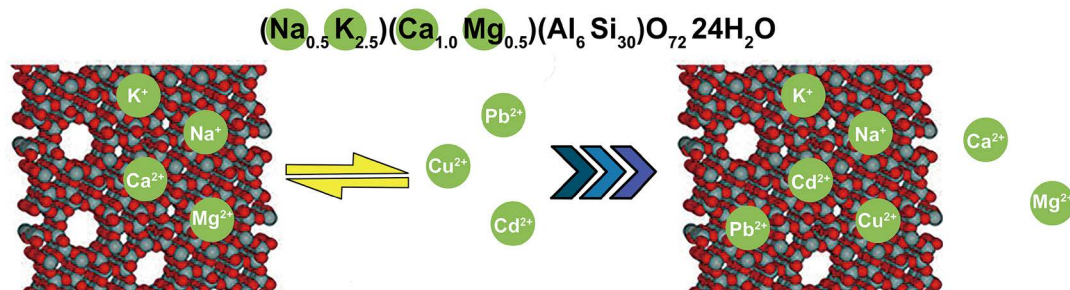


Figure 2. Schematic of ions exchange and adsorption between nanominerals and heavy metals

图2. 纳米矿物与重金属的离子交换与吸附作用示意图

陈杰华[13]用 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 与 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 通过化学沉淀法合成了纳米羟基磷灰石, 并用于土壤重金属污染治理。结果发现, 纳米羟基磷灰石不仅能抑制土壤中重金属的迁移, 提高其化学稳定性, 同时还能促进野麦草的生长。

2.2. 纳米金属及金属氧化物

纳米铁及其氧化物也是一类重要的修复土壤重金属污染的钝化剂。该类钝化剂具有极强的表面反应活性。其中氧化物 Fe_3O_4 具有超顺磁性[14], 在重金属吸附与分离过程中具有重要研究价值。Ramos 等通过 X 射线光电子能谱技术(XPS)分析发现, 纳米铁与砷可同时发生氧化与还原反应达到钝化的目的[15], 其原理可用图 3 表示。Xu 等[16]研究证实纳米铁对土壤和地下水中重金属铬具有较好的去除效果。Singh 发现纳米铁甚至可去除土壤中 99% 的铬[1]。Mallampati [17]利用 nano-Fe/Ca/CaO 作为钝化剂与干的污染土壤混合, 通过简单的碾磨, 钝化剂可以吸附土壤中 65%~80% 的重金属 As、Cd、Cr 以及 Pb。进一步提高钝化剂在土壤中的分散性, 重金属吸附率可提高到 95%~99%。利用磁性还可以分离出重金属吸附浓度高的部分土壤。Mallampati 等发现[18] nano-Ca/CaO 与 NaH_2PO_4 吸附土壤中重金属时具有协同效应。Mahdavi 研究显示[19], 纳米 Al_2O_3 与 ZnO 颗粒对土壤中重金属离子 Cd^{2+} , Cu^{2+} , and Ni^{2+} 有较好的吸附固着作用, 可明显降低大多数土壤中重金属离子的生物活性。经腐植酸改性后, 钝化剂吸附效率更高。

除上述纳米铁及铁氧化物之外, 纳米 FeS 及磷酸铁纳米颗粒也具有较好的重金属吸附能力。其中 FeS 往往与纳米铁联合使用[20] [21]。Liu 与 Zhao 制备了一系列的磷酸铁纳米颗粒, 可有效地原位固着土壤中的 Pb^{2+} , 并减少其生物活性[22]。

2.3. 纳米炭材料

当前用于土壤重金属污染治理的纳米炭材料主要是两类, 即生物质纳米炭与碳纳米管。其中生物质纳米炭阳离子交换与吸附能力强, 且呈碱性, 更有利于重金属的固着[23], 因而在重金属污染治理方面得到普遍关注[24] [25]。Lu 等[26]研究发现生物质炭可通过离子交换、官能团络合等多种途径吸附固着 Pb (图 4)。生物质纳米炭主要来源于生物质(如稻草、玉米秸秆、牛粪、棉秆以及蚌壳等)不完全燃烧或高温裂解, 其主体成分为芳香族化合物, 表现出较强的非极性。当用于土壤重金属吸污染治理时, 通常需对生物质炭进行氧化处理, 以提高其对重金属的吸附与固着能力。目前常采用的氧化剂有硫酸、硝酸、高锰酸钾等。王汉卫等[27]在污染土壤中添加 5% 的硝酸处理的纳米黑炭后, 土壤中 Cu^{2+} 与 Zn^{2+} 的有效态浓度分别下降了 80.89% 与 43.61%。Borah 等[28]采用硫酸处理纳米黑炭后, 其对砷的吸附量可达 $62.52 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。孙良臣等[29]采用高锰酸钾处理过的纳米炭黑用于吸附土壤中重金属, 发现该改性纳米炭黑对 Cu^{2+} , Cd^{2+} 的吸附量分别达到 344 、 $222.2 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$, 且具有较高的吸附稳定性。

生物质炭的钝化能力主要取决于其与重金属的螯合能力。由于土壤环境的复杂性, 其螯合能力往往受到诸多因素的制约, 如原料来源、裂解温度、土壤中离子类型与浓度等[8] [30] [31]。基于这种复杂条件下, 探索如何提高生物质炭吸附重金属的普适性与结构可设计性是推广其应用的重要手段。值得注意的是, 生物质炭吸附固着重金属的同时, 也将吸附有机污染物, 有机污染物因吸附固着将导致降解周期变长[32] [33], 不利于环境污染的修复。研究表明, 微生物与生物炭混合有助于去除或加速有机污染物的降解[34], 满足微生物负载的载体有待进一步研究[8]。另外, 生物炭的添加对土壤长时间影响的研究比较缺乏[35]。仅有的研究显示, 过多的添加生物质炭将提高重金属吸附量, 但也会吸附土壤中的养分, 不利于作物的生长[36]。

碳纳米管(CNT)作为一维纳米材料, 重量轻, 六边形结构连接完美, 具有优异的吸附性能, 能够同时吸附有机废物和重金属, Tian [37]成功地将多壁碳纳米管(MWCNT)用于处理泥煤中的重金属镉。研究发

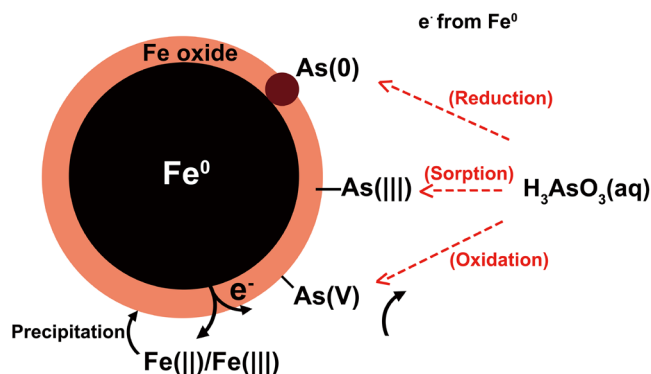


Figure 3. Proposed remediation mechanism of arsenic by using zero-valent iron nanoparticles

图 3. 纳米铁钝化砷的机理示意图

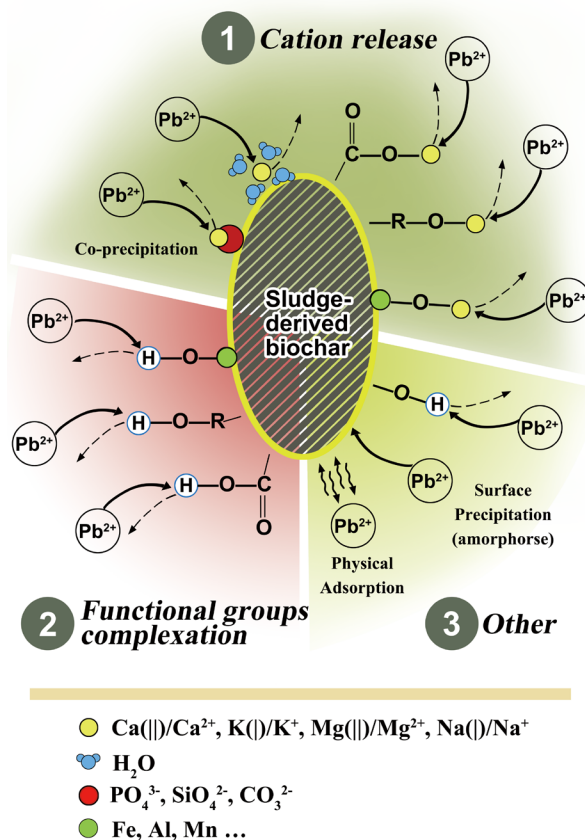


Figure 4. Conceptual illustration of the possible mechanisms of Pb adsorption on biochar

图 4. 生物质炭吸附铅的机理示意图[26]

现, 当在 MWCNT 涂覆腐植酸时, 在 MWCNT 表面引入了含氧官能团和负电荷, 增强了 MWCNT 表面的静电吸附能力和对重金属的络合作用, 从而使得 MWCNT 对泥煤中镉的吸附量可从 0.93~1.49 g·kg⁻¹ 提升到 5.42~18.4 g·kg⁻¹。

将碳纳米管与硅藻土或铁氧化物等其它材料复配时, 效果更佳[38] [39] [40]。然而目前该方面的研究多限于水净化处理。其原因可能与成本有莫大的关系。

2.4. 纳米复合材料

通常情况下,单一材料的钝化剂只对特定重金属具有较好的钝化效果。含 P 物质修复污染土壤主要集中在 Pb 的钝化上。磷酸盐可诱导土壤中不同形态的 Pb 转化为更稳定的磷酸铅[5]。为发挥不同材料在重金属吸附方面的各自优势,将不同材料类型的钝化剂进行组合,可获得更佳的重金属钝化性能。Tomašević 等[41]将纳米铁与膨润土和高岭土混合,成功地用于处理重金属 As、Pb 以及 Zn。Liang 等[42]将生物质纳米炭与磷矿石组合去除土壤和地下水中的 Cd 等重金属。

3. 纳米钝化剂用于土壤重金属污染治理存在的问题

3.1. 钝化机理研究待深入

纳米材料用于土壤重金属钝化处理,其本质是通过离子交换与吸附、溶解沉淀、氧化还原以及有机络合等反应改变重金属在土壤中的赋存状态,降低土壤中重金属的有效浓度、迁移性和生物有效性。然而污染的土壤中往往不止一种重金属离子,从而在土壤以及钝化剂吸附重金属离子的过程中可能产生竞争行为或协同效应。如多种离子共存时, Zn^{2+} 与 Cd^{2+} 表现出显著的协同吸附效应;而 Zn^{2+} 与 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 与 Pb^{2+} 表现出拮抗吸附[43]。又如在实际土壤环境中,天然有机质能够同时与纳米颗粒和重金属离子发生表面吸附反应[14]。一方面,天然有机质在纳米颗粒表面的吸附和包裹作用,能够强烈改变纳米颗粒的表面带电特性及其稳定集聚行为,继而影响自身在土壤中的迁移行为及其与重金属之间的界面吸附和协同迁移过程[44]。另一方面,有机质有助于提高土壤中半乳糖苷酶等酶的活性与微生物代谢能力,从而也在一定条件下促进钝化剂吸附固着重金属的能力[45]。

事实上,影响重金属离子吸附效应的因素较多,如土壤有机质的种类与含量、重金属离子的种类与有效浓度、土壤 pH 值、钝化剂种类等[5] [46] [47]。通过大量实验,系统研究这些因素对重金属吸附的作用机理,是竞争吸附还是协同配合有利于更好地设计钝化剂配方,提升钝化效果。

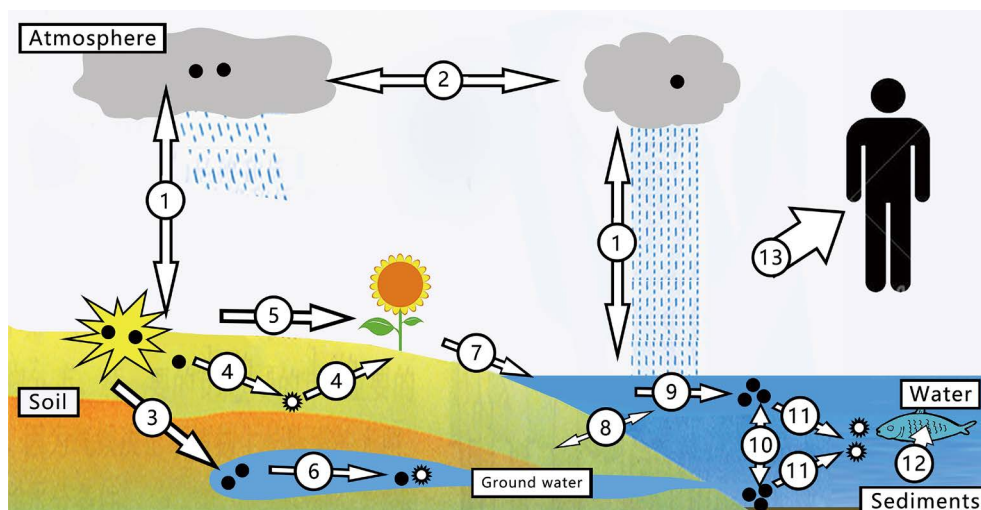
此外,在研究吸附动力学时,研究人员往往关注的是实验数据对曲线形态的拟合程度,而忽略了对吸附机理的深入研究,研究结果具有一定的局限性。因此有研究人员也提出研究吸附动力学时,要将影响因子的作用效果耦合到吸附方程中[48]。

3.2. 二次污染问题待探索

纳米材料作为钝化剂应用于实际土壤重金属污染治理时可能具有一定的环境风险性。一方面,纳米材料可能随胶体向地表径流和地下水迁移,引起二次污染;另一方面,纳米材料可能通过呼吸系统等多种途径[49] (图 5)对人体或其他生物产生一定的生态毒理效应[5]。有研究显示,当纳米钝化剂量过大时,也可能大量吸附土壤中养分,抑制作物生长[9]。到目前为止,纳米材料的确切毒性机理尚未完全清楚,但作为环境修复剂使用时应予以考虑。

3.3. 重金属污染的长效性有待研究

应用纳米材料钝化修复土壤重金属污染,主要是改变土壤中重金属的赋存状态,通过吸附固着作用将其中部分生物有效态重金属转化成了非生物有效态,并没有降低土壤中重金属总含量。随着时间的推移,土壤中 pH、有机质等因素的改变,可能导致非生物有效态重金属重新转化成生物有效态。因而需要开展大量的长周期定位试验,评价纳米材料钝化修复重金属污染的稳定效果。同时,积极采取措施将纳米材料吸附固着的重金属分离出土壤体系,或结合其它修复方法降低土壤中重金属总含量仍需进一步探索。成杰民提出[50],将钝化剂吸附的重金属移除依赖两个条件。一是钝化剂必须定位集中施入;二是土壤重金属必须吸附到钝化剂表面。然而要满足上述条件,必须确保重金属在土壤中具有较好的迁移能力,



1 Switching between atmosphere and earth's surface; 2 Atmospheric transport; 3 Dispersal or penetration in soil; 4 Transformation in soil; 5 Absorption and accumulation in terrestrial; 6 Migration/conversion in groundwater; 7 Surface runoff; 8 Exchange between water and soil; 9 Dispersal and suspending in water; 10 Agglomeration and sedimentation in water; 11 Conversion in water; 12 Absorption and bioaccumulation in aquatic organisms; 13 Human exposure. 图中黑圆点代表纳米材料, 数字代表其各种过程和途径。1 大气与地表间的交换; 2 大气输送; 3 土壤中迁移扩散/渗透; 4 土壤中转化; 5 陆生生物吸收富集; 6 地下水中迁移/转化; 7 地表径流; 8 水体与土壤间交换; 9 水中分散与悬浮; 10 水中团聚与沉淀; 11 水体中转化; 12 水生生物吸收富集; 13 人体暴露

Figure 5. Ways of nanomaterials infect organisms Maculas in the figure represent nanomaterials; figures indicate various processes and ways

图 5. 纳米材料侵染生物体途径示意图

同时钝化剂在土壤中的相对稳定性也非常重要。因此研究满足上述条件的钝化剂还需要开展大量的工作。

另外, 土壤本身是一个复杂体系, 实际的重金属吸附固着过程是一动态非平衡过程。而目前对于纳米材料在土壤重金属钝化处理研究中, 多采用静态批处理实验。这种采用静态实验研究动态非平衡过程的方法的有效性存在不确定性, 尚需开展大量的原土实验研究。

4. 结语

土壤重金属污染治理已成为国家发展战略。纳米材料因具有比表面积高, 吸附能力强, 活性点位多等优势, 在土壤重金属污染的治理中备受关注, 并取得了大量的研究成果。在今后的研究中, 尚需加强钝化机理的研究; 并探讨纳米材料可能造成的二次污染问题; 加强纳米钝化剂在土壤重金属污染治理中的长效性研究。相信在不久的将来, 纳米钝化剂在土壤重金属污染治理中一定会取得长足的进展。

基金项目

国家科技支撑计划项目(2015BAD05B02); 湖南省重点研发计划(2015NK3030)。

参考文献

- [1] Singh, A. and Prasad, S.M. (2013) Biometric Characteristics and Physiological Response of *Amaranthus caudatus* Grown in Agricultural Waste and Fertiliser Amended Soil: A Metal Remediation Approach. *Environmental Engineering and Management Journal*, **12**, 1535-1545.
- [2] Singh, A. and Prasad, S. (2015) Remediation of Heavy Metal Contaminated Ecosystem: An Overview on Technology Advancement. *International Journal of Environmental Science and Technology*, **12**, 353-366. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0542-y>
- [3] 施亚星, 吴绍华, 周生路, 等. 基于环境效应的土壤重金属临界负荷制图[J]. 环境科学, 2015, 36(12): 4600-4608.
- [4] Kim, R.-Y., Yoon, J.-K., Kim, T.-S., et al. (2015) Bioavailability of Heavy Metals in Soils: Definitions and Practical

- Implementation—A Critical Review. *Environmental Geochemistry and Health*, **37**, 1041-1061. <https://doi.org/10.1007/s10653-015-9695-y>
- [5] 曹心德, 魏晓欣, 代革联, 等. 土壤重金属复合污染及其化学钝化修复技术研究进展[J]. 环境工程学报, 2011, 5(7): 1441-1453.
- [6] 陈晓东, 常文越, 邵春岩. 土壤污染生物修复技术研究进展[J]. 环境保护科学, 2001, 27(5): 23-25.
- [7] Komárek, M., Vaněk, A. and Ettler, V. (2013) Chemical Stabilization of Metals and Arsenic in Contaminated Soils Using Oxides—A Review. *Environmental Pollution*, **172**, 9-22. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.07.045>
- [8] Zhang, X., Wang, H., He, L., et al. (2013) Using Biochar for Remediation of Soils Contaminated with Heavy Metals and Organic Pollutants. *Environmental Science and Pollution Research*, **20**, 8472-8483. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1659-0>
- [9] 熊仕娟, 徐卫红, 谢文文, 等. 纳米沸石对土壤 Cd 形态及大白菜 Cd 吸收的影响[J]. 环境科学, 2015, 36(12): 4630-4641.
- [10] Kurczewska, J., Grzesiak, P., Łukaszyk, J., et al. (2015) High Decrease in Soil Metal Bioavailability by Metal Immobilization with Halloysite Clay. *Environmental Chemistry Letters*, **13**, 319-325. <https://doi.org/10.1007/s10311-015-0504-8>
- [11] Itami, K. and Yanai, J. (2006) Sorption and Desorption Properties of Cadmium and Copper on Soil Clays in Relation to Charge Characteristics. *Soil Science and Plant Nutrition*, **52**, 5-12. <https://doi.org/10.1111/j.1747-0765.2006.00015.x>
- [12] He, Q., Yang, D., Deng, X., et al. (2013) Preparation, Characterization and Application of N-2-Pyridylsuccinamic Acid-Functionalized Halloysite Nanotubes for Solid-Phase Extraction of Pb(II). *Water Research*, **47**, 3976-3983. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.12.040>
- [13] 陈杰华. 纳米羟基磷灰石在重金属污染土壤治理中的应用研究[D]: [硕士或博士学位论文]. 重庆: 西南大学, 2009.
- [14] 胡俊栋, 刘崴, 沈亚婷, 等. 天然有机质存在条件下的纳米颗粒与重金属协同行为研究[J]. 岩矿测试, 2013, 32(5): 669-680.
- [15] Ramos, M.A., Yan, W., Li, X.-Q., et al. (2009) Simultaneous Oxidation and Reduction of Arsenic by Zero-Valent Iron Nanoparticles: Understanding the Significance of the Core—Shell Structure. *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 14591-14594. <https://doi.org/10.1021/jp9051837>
- [16] Xu, Y. and Zhao, D. (2007) Reductive Immobilization of Chromate in Water and Soil using Stabilized Iron Nanoparticles. *Water Research*, **41**, 2101-2108. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.02.037>
- [17] Mallampati, S.R., Mitoma, Y., Okuda, T., et al. (2013) Total Immobilization of Soil Heavy Metals with Nano-Fe/Ca/CaO Dispersion Mixtures. *Environmental Chemistry Letters*, **11**, 119-125. <https://doi.org/10.1007/s10311-012-0384-0>
- [18] Mallampati, S.R., Mitoma, Y., Okuda, T., et al. (2012) High Immobilization of Soil Cesium using Ball Milling with Nano-Metallic Ca/CaO/NaH₂PO₄: Implications for the Remediation of Radioactive Soils. *Environmental Chemistry Letters*, **10**, 201-207. <https://doi.org/10.1007/s10311-012-0357-3>
- [19] Mahdavi, S., Afkhami, A. and Jalali, M. (2015) Reducing Leachability and Bioavailability of Soil Heavy Metals using Modified and Bare Al₂O₃ and ZnO Nanoparticles. *Environmental Earth Sciences*, **73**, 4347-4371. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3723-6>
- [20] 王旌, 罗启仕, 张长波, 等. 铬污染土壤的稳定化处理及其长期稳定性研究[J]. 环境科学, 2013, 34(10): 4036-4041.
- [21] 张美一, 潘纲. 稳定化的零价 Fe, FeS, Fe₃O₄ 纳米颗粒在土壤中的固砷作用机理[J]. 科学通报, 2009, 54(23): 3637-3644.
- [22] Liu, R. and Zhao, D. (2007) Reducing Leachability and Bioaccessibility of Lead in Soils using a New Class of Stabilized Iron Phosphate Nanoparticles. *Water Research*, **41**, 2491-2502. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.03.026>
- [23] Uchimiya, M., Lima, I.M., Klasson, K.T., et al. (2010) Contaminant Immobilization and Nutrient Release by Biochar Soil Amendment: Roles of Natural Organic Matter. *Chemosphere*, **80**, 935-940. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.05.020>
- [24] Beesley, L., Moreno-Jiménez, E. and Gomez-Eyles, J.L. (2010) Effects of Biochar and Greenwaste Compost Amendments on Mobility, Bioavailability and Toxicity of Inorganic and Organic Contaminants in a Multi-Element Polluted Soil. *Environmental Pollution*, **158**, 2282-2287. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.02.003>
- [25] Cao, X., Ma, L., Gao, B. and Harris, W. (2009) Dairy-Manure Derived Biochar Effectively Sorbs Lead and Atrazine. *Environmental Science & Technology*, **43**, 3285-3291. <https://doi.org/10.1021/es803092k>
- [26] Lu, H., Zhang, W., Yang, Y., et al. (2012) Relative Distribution of Pb²⁺ Sorption Mechanisms by Sludge-Derived Bi-

- ochar. *Water Research*, **46**, 854-862. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.058>
- [27] 王汉卫, 王玉军, 陈杰华, 等. 改性纳米碳黑用于重金属污染土壤改良的研究[J]. 中国环境科学, 2009, 29(4): 431-436.
- [28] Bora, h D., Satokawa, S., Kato, S., *et al.* (2008) Surface-Modified Carbon Black for As (V) Removal. *Journal of Colloid and Interface Science*, **319**, 53-62. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.11.019>
- [29] 孙良臣, 成杰民. Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 在改性纳米碳黑和钠基膨润土上的吸附稳定性及其影响因素[J]. 山东化工, 2015, 44 (2): 16-20.
- [30] Namgay, T., Singh, B. and Singh, B.P. (2010) Influence of Biochar Application to Soil on the Availability of As, Cd, Cu, Pb, and Zn to Maize (*Zea mays* L.). *Soil Research*, **48**, 638-647. <https://doi.org/10.1071/SR10049>
- [31] Choppala, G., Bolan, N., Megharaj, M., *et al.* (2012) The Influence of Biochar and Black Carbon on Reduction and Bioavailability of Chromate in Soils. *Journal of Environmental Quality*, **41**, 1175-1184. <https://doi.org/10.2134/jeq2011.0145>
- [32] Kookana, R.S. (2010) The Role of Biochar in Modifying the Environmental Fate, Bioavailability, and Efficacy of Pesticides in Soils: A Review. *Soil Research*, **48**, 627-637. <https://doi.org/10.1071/SR10007>
- [33] Sopena, F., Semple, K., Sohi, S., *et al.* (2012) Assessing the Chemical and Biological Accessibility of the Herbicide Isoproturon in Soil Amended with Biochar. *Chemosphere*, **88**, 77-83. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.02.066>
- [34] Chen, B., Yuan, M. and Qian, L. (2012) Enhanced Bioremediation of PAH-Contaminated Soil by Immobilized Bacteria with Plant Residue and Biochar as Carriers. *Journal of Soils and Sediments*, **12**, 1350-1359. <https://doi.org/10.1007/s11368-012-0554-5>
- [35] Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Gomez-Eyles, J.L., *et al.* (2011) A Review of Biochars' Potential Role in the Remediation, Revegetation and Restoration of Contaminated Soils. *Environmental Pollution*, **159**, 3269-3282. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.07.023>
- [36] Rondon, M.A., Lehmann, J., Ramírez, J., *et al.* (2007) Biological Nitrogen Fixation by Common Beans (*Phaseolus vulgaris* L.) Increases with Bio-Char Additions. *Biology and Fertility of Soils*, **43**, 699-708. <https://doi.org/10.1007/s00374-006-0152-z>
- [37] Tian, X., Li, T., Yang, K., *et al.* (2012) Effect of Humic Acids on Physicochemical Property and Cd (II) Sorption of Multiwalled Carbon Nanotubes. *Chemosphere*, **89**, 1316-1322. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.05.082>
- [38] Alijani, H., Beyki, M.H., Shariatinia, Z., *et al.* (2014) A New Approach for One Step Synthesis of Magnetic Carbon Nanotubes/Diatomite Earth Composite by Chemical Vapor Deposition Method: Application for Removal of Lead Ions. *Chemical Engineering Journal*, **253**, 456-463. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.021>
- [39] Chen, C., Hu, J., Shao, D., *et al.* (2009) Adsorption Behavior of Multiwall Carbon Nanotube/Iron Oxide Magnetic Composites for Ni (II) and Sr (II). *Journal of Hazardous Materials*, **164**, 923-928. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.089>
- [40] Sheng, G., Li, J., Shao, D., *et al.* (2010) Adsorption of Copper (II) on Multiwalled Carbon Nanotubes in the Absence and Presence of Humic or Fulvic Acids. *Journal of Hazardous Materials*, **178**, 333-340. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.084>
- [41] Tomašević, D., Kozma, G., Kerkez, D.V., *et al.* (2014) Toxic Metal Immobilization in Contaminated Sediment using Bentonite- and Kaolinite-Supported Nano Zero-Valent Iron. *Journal of Nanoparticle Research*, **16**, 1-15. <https://doi.org/10.1007/s11051-014-2548-2>
- [42] Liang, Y., Cao, X., Zhao, L., *et al.* (2014) Biochar- and Phosphate-Induced Immobilization of Heavy Metals in Contaminated Soil and Water: Implication on Simultaneous Remediation of Contaminated Soil and Groundwater. *Environmental Science and Pollution Research*, **21**, 4665-4674. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2423-1>
- [43] 许秀云, 蔡玉曼. 改性沸石对重金属离子竞争吸附特性研究[J]. 地质学刊, 2010(1): 92-97.
- [44] Gilbert, B., Ono, R.K., Ching, K.A., *et al.* (2009) The Effects of Nanoparticle Aggregation Processes on Aggregate Structure and Metal Uptake. *Journal of Colloid and Interface Science*, **339**, 285-295. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.07.058>
- [45] Calvarro, L.M., De Santiago-Martín, A., Gómez, J.Q., *et al.* (2014) Biological Activity in Metal-Contaminated Calcareous Agricultural Soils: The Role of the Organic Matter Composition and the Particle Size Distribution. *Environmental Science and Pollution Research*, **21**, 6176-6187. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2561-0>
- [46] 许端平, 李晓波, 苗丹, 等. 不同粒级土壤磁化率与重金属污染特征的相关关系[J]. 环境工程学报, 2015, 9(12): 6121-6127.
- [47] 张磊, 宋凤斌. 土壤吸附重金属的影响因素研究现状及展望[J]. 土壤通报, 2005, 36(4): 628-631.

- [48] 林青, 徐绍辉. 土壤中重金属离子竞争吸附的研究进展[J]. 土壤, 2008, 40(5): 706-711.
- [49] 陈安伟, 曾光明, 陈桂秋, 等. 金属纳米材料的生物毒性效应研究进展[J]. 环境化学, 2014, 33(4): 568-575.
- [50] 成杰民. 改性纳米黑碳应用于钝化修复重金属污染土壤中的问题探讨[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(1): 7-13.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-8844, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>
期刊邮箱: hjcet@hanspub.org