

Application of Nanomaterials in the Treatment of Contaminated Soil

Yajie Wang¹, Rui Liu^{2*}, Yue Qi³, Lingmei Li², Na Li², Liqun Hou², Tingyu Zheng²

¹Northeastern University, Shenyang Liaoning

²Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang Liaoning

³State Grid Liaoning Electric Power Co., Ltd., Shenyang Liaoning

Email: 1187609714@qq.com, ¹liurui@iae.ac.cn

Received: Apr. 4th, 2019; accepted: Apr. 19th, 2019; published: Apr. 26th, 2019

Abstract

With the rapid development of urban industrialization, environmental problems have become increasingly serious, and the restoration of contaminated soil has been one of the key environmental issues of concern to environmental researchers at home and abroad. Nanomaterials have become a research hotspot for contaminated soil remediation due to their large specific surface area and micro-interface characteristics. This paper systematically summarizes the repair mechanisms and research progress of typical nanomaterials such as nano-zero-valent iron, nano-metal oxides, photocatalysts, and carbon-based nanomaterials used to repair inorganic and organically contaminated soils, and at the same time repair nanomaterials. Correlation analysis has been carried out on the problems in contaminated soils, aiming to provide further scientific evidence for the research of related nanomaterials for the restoration of contaminated soils.

Keywords

Nanomaterials, Organic Pollutants, Inorganic Pollutants, Soil Remediation

纳米材料在污染土壤治理中的应用

王亚杰¹, 刘睿^{2*}, 齐悦³, 李玲美², 李娜², 侯力群², 郑廷雨²

¹东北大学, 辽宁 沈阳

²中国科学院沈阳应用生态研究所, 辽宁 沈阳

³国网辽宁省电力有限公司电力科学研究院, 辽宁 沈阳

Email: 1187609714@qq.com, ¹liurui@iae.ac.cn

收稿日期: 2019年4月4日; 录用日期: 2019年4月19日; 发布日期: 2019年4月26日

*通讯作者。

文章引用: 王亚杰, 刘睿, 齐悦, 李玲美, 李娜, 侯力群, 郑廷雨. 纳米材料在污染土壤治理中的应用[J]. 土壤科学, 2019, 7(2): 161-169. DOI: 10.12677/hjss.2019.72020

摘要

随着城市工业化的快速发展,环境问题日趋严重,污染土壤的修复一直是国内外环境研究者关注的重点环境问题之一。纳米材料因其巨大的比表面积和微界面特征等性能逐渐成为污染土壤修复的研究热点。本文对应用于修复无机污染和有机污染土壤的典型纳米材料如纳米零价铁、纳米金属氧化物、光催化剂及碳基纳米材料等修复机理和研究进展进行系统总结,同时对纳米材料在修复污染土壤中存在的问题进行了相关分析,旨在为修复污染土壤的相关纳米材料的研究提供进一步的科学依据。

关键词

纳米材料, 有机污染物, 无机污染物, 土壤修复

Copyright © 2019 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

土壤对人类的生存具有重要意义。土地面积占总面积的 29%, 其中现有耕地约占世界土地总面积的 10%。然而, 近年来土壤污染情况非常严重。据环境保护部和国土资源部于 2014 年发布的“国家土壤污染状况调查公报”, 中国的土壤环境令人担忧, 工矿废弃物和农田污染十分严重[1]。全国土壤总含量超标率为 16.1%。土壤污染物种类很多, 大致可分为两类: 无机污染物和有机污染物。无机污染物主要由金属元素组成, 包括有害元素镉、汞、砷等。根据农业部的土壤调查, 中国近 2000 万 hm^2 的耕地被重金属污染, 每年重金属污染高达 1200 万吨, 土壤中重金属污染的比例超过污染土壤的 80%。当土壤被重金属污染时, 不仅会影响作物的产量和质量, 而且重金属也会通过食物链进入人体, 危害健康[2]。典型的有机污染物, 如农药、多氯联苯(PCBs)、多环芳烃(PAHs)和石油烃, 这些物质有毒、疏水、亲脂, 在土壤中几乎不可生物降解, 持久存在, 对土壤的正常功能和人类健康都有极大的危害[3] [4]。有机和无机污染日益严重, 其对土壤的危害已成为国内外专家关注的环境问题。

传统的污染土壤修复技术包括物理修复技术、化学修复技术、植物修复技术和微生物修复技术等。物理修复法使用的设备简单, 成本较低, 可持续高产, 但在特定技术分离过程中, 应考虑其可行性和各种因素影响[5]。化学修复技术具有实施周期短, 可用于处理各种污染物, 对污染物去除效果明显, 但会破坏原有土壤结构和生态系统, 还有二次污染造成的潜在危害[6]。植物修复具有明显的优点, 如成本低、对土壤结构无破坏及无二次污染, 然而, 修复后植物的处理问题难以解决, 植物物种的外部恢复可能对当地土壤和生物多样性产生不利影响[7] [8]。微生物修复技术降解污染物二次污染问题小, 操作相对简单, 对环境的干扰小, 但其特异性强, 有一定浓度限制, 当污染物的溶解度较高时微生物会与土壤腐殖质和粘土矿物紧密结合难以发挥作用[9]。

随着科学技术的不断发展和创新, 纳米材料逐渐被人们所熟知和使用。关于使用纳米材料修复污染土壤的研究很多, 其应用前景广阔。鉴于此, 本文将回顾应用于修复土壤无机和有机污染的主要纳米材料。

2. 纳米材料在无机污染土壤中的应用

2.1. 纳米零价铁

纳米零价铁(nZVI)是零价铁颗粒, 粒径为 1~100 nm。它具有粒径小, 比表面积大, 表面活性高, 还

原能力强的优点[10]。纳米零价铁对各种无机污染物如重金属和无机阴离子具有良好的去除效果,在无机污染修复应用中具有很大的潜力。 $nZVI$ 独特的核壳结构是 Fe^0 ,因为其具有强还原性能快速降解污染物,壳是氧化铁。纳米零价铁去除重金属与重金属的标准氧化还原电位有关[11]。Yan等[12]研究了 $nZVI$ 在去除金属阳离子的应用,结果表明,对于 $Zn(II)$, $Cd(II)$, $Pb(II)$, $Ni(II)$ 的螯合, $nZVI$ 比传统材料具有更大的容量。研究使用高分辨率X射线光电子能谱(HR-XPS)表征证实铁纳米颗粒具有核-壳结构,这导致纳米零价铁对于金属离子具有吸附作用的同时还有还原沉淀的特殊作用。对于金属离子,如 $Zn(II)$ 和 $Cd(II)$,标准电位 E^0 通常接近或大于铁($-0.41V$),因此去除机制是吸附和表面复合物形成。对于具有比铁高得多的标准电位 E^0 的金属,例如 $Cu(II)$, $Ag(I)$ 和 $Hg(II)$,去除机理主要是还原。可以通过吸附和还原将比铁的 E^0 稍微更正的 $Ni(II)$ 和 $Pb(II)$ 等金属固定在纳米颗粒的表面上。纳米粒子大表面顶部的双吸附还原机制产生快速反应和高去除效率,并提供 $nZVI$ 作为加工和固定有毒重金属的有效材料。Chen等[13]提出了一种结合电化学和超声波方法生产 $nZVI$ 的新技术,在分批实验中测试产生的 $nZVI$ 以除去硝酸盐,结果表明硝酸盐还原受 pH 的影响, pH 越低还原速度越快,反应为一级反应,其中微量零价铁将硝酸盐完全转化为氨。Ç. Üzümlü等[14]在研究中,通过硼氢化物还原方法合成 $nZVI$,对其进行表征,然后检测在1至 $1000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的宽范围浓度下 Co^{2+} 离子。 $nZVI$ 颗粒的尺寸主要在 $20\sim 80\text{ nm}$ 的范围内,实验研究了 V/m 比,浓度,接触时间,重复负荷, pH 和老化对 Co^{2+} 离子延迟程度的影响。铁纳米颗粒表现出非常快速的吸收和大的去除 Co^{2+} 离子的能力。即使经过多次重复试验,也观察到有效摄取。随着 pH 的增加, Co^{2+} 吸收的程度增加。X射线光电子能谱(XPS)表明 Co^{2+} 离子的固定通过这些离子与铁纳米颗粒表面上的氧代羟基的相互作用以及在高负载下自发形成沉淀而发生。

Tang等[15]研究 Fe^0 的硝酸盐还原通过在碱性土壤和普通阳离子(Fe^{2+} , Fe^{3+} 和 Cu^{2+})和阴离子(柠檬酸盐,草酸盐,乙酸盐, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- 和 HCO_3^-)存在下的批量测试来评估。结果表明,由于直接或间接提供 Fe^{2+} ,阳离子显著增强硝酸盐还原, $Fe^{3+} > Fe^{2+} > Cu^{2+}$ 。大多数阴离子增强硝酸盐还原,但 PO_4^{3-} 表现出抑制作用。铵是 Fe^0 硝酸盐还原的主要最终产物,结果表明,基于PRB的 Fe^0 是在碱性条件下原位修复土壤和地下水硝酸盐污染的潜在方法。Singh等[16]研究结果表明,伪一级动力学后, $0.10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ $nZVI$ 在 120 min 内完全降低了 $Cr(VI)$ 。此外,为了测试 $nZVI$ 在田间的功效,在污染场地进行土壤草堆实验, $nZVI$ 在田间也显示出显著的 $Cr(VI)$ 还原。王新新等[17]利用纳米零价铁粉修复沉积物中的 $Cr(VI)$ 污染,结果表明,纳米零价铁粉修复对沉积物 $Cr(VI)$ 有很好的去除效果,添加相当于沉积物干重1%的纳米零价铁粉,在 16 d 内对底泥 $30\sim 100\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 $Cr(VI)$ 的去除率均高于99.7%。付彧等[18]利用纳米零价铁颗粒去除土壤HCl浸提液中重金属Pb,实验结果表明,纳米零价铁颗粒对浸提液中Pb的去除反应符合朗格缪尔(Langmuir)和弗兰德里希(Freundlich)等温吸附方程;反应遵循准一级反应动力学方程,在反应时间为 30 min 时, 0.5 g 纳米零价铁对 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的HCl所提取Pb($51.7\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的去除率达到91.8%,效果非常显著。

纳米零价铁具有很强的还原性,易与周围环境介质反应,反应性和稳定性较弱, $nZVI$ 的修饰可以改善其稳定性和反应性。修饰方法主要基于表面改性方法和载体方法。表面改性法可以改变其表面形态、结构和分布,达到抑制纳米粒子团聚、提高其在环境中的迁移能力、提高去除效率的目的,通常使用添加聚合物电介质或添加表面活性剂方式。Xu等[19]用羧甲基纤维素钠(CMC)修饰 $nZVI$,研究使用一类新的稳定零价铁(ZVI)纳米粒子在水和砂壤土中原位还原固定 $Cr(VI)$ 的可行性。批量动力学测试表明, $0.08\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的ZVI纳米粒子能够在 0.08 h^{-1} 的初始假一级速率常数下快速降低水中 $34\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $Cr(VI)$ 。随着ZVI剂量从 $0.04\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $0.12\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $Cr(VI)$ 减少的程度从24%增加到90%。载体方法是使用羧基、羟基或氨基作为纳米颗粒的螯合剂,并且纳米零价铁可以通过螯合反应成功地与其连接,从而附着于多个固体支持物。翁秀兰等[20]采用液相还原法制备膨润土负载纳米铁(B- $nZVI$),用于水中阿莫西林的降解。

B-nZVI 大多数是 30~90 nm 的球形颗粒, 在膨润土中均匀分散增强了纳米铁的反应活性。反应时间均为 40 min 时, B-nZVI 对阿莫西林降解效率比负载前提高了 11.0%, 其降解过程符合表现一级反应动力学。

2.2. 纳米金属氧化物

纳米氧化物是指粒径达到纳米级的金属氧化物。它具有粒径小、比表面积大、表面缺陷多、表面离子数多、极高的表面活性和对金属离子的强吸附能等特点。纳米金属氧化物对金属离子的吸附作用主要是物理吸附、离子交换和化学吸附三种方式: 物理吸附是指纳米材料表面·OH 因为所处液体的 pH 不断改变而使得材料质子化(原子、分子或离子获得质子)表面带正电、去质子化(分子中脱去质子产生其共轭碱)表面带负电, 从而由于静电吸附将金属离子吸附; 化学吸附是指纳米金属氧化物的氢键将金属离子键合于自身表面; 离子交换是纳米材料与待吸附离子与材料表面的离子交换[21]。

Reddy 等[22]通过简单研磨加入三种混合物研究重金属固定, 并使用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)和扫描电子显微镜结合电子分散光谱法(SEM-EDS)分析样品, 结果表明, 添加纳米 Fe/Ca/CaO 可固定 95%~99% 的重金属, 而简单研磨则为 65%~80%。喻德忠等[23]探究纳米级氧化铁对 Cr(VI) 的吸附, 采用溶胶-凝胶法合成纳米氧化铁的方式, 使用该方法制备的纳米氧化铁对污染物的吸附酸度较宽, 吸附量大, 吸附效率高, 吸附时间短。结果表明, 在 pH = 3.0, 吸附污染物量达到最大值, 平均吸附效率为 95.98%。被吸附的 Cr(VI) 可被 2 mol·L⁻¹ NaOH 完全洗脱, 回收的纳米级氧化铁对 Cr(VI) 仍有较高的吸附率, 说明纳米氧化铁可以重复利用。Hu 等[24]研究了一种结合纳米粒子吸附和磁分离的新方法被开发用于去除和回收 Cr(VI), 合成纳米级磁赤铁矿, 作为 Cr(VI) 的吸附剂进行表征并评价。吸附在 15 分钟内达到平衡, 最大吸附发生在 pH 2.5。纳米级磁赤铁矿的 Cr(VI) 吸附能力与活性炭和粘土等其他吸附剂相比是有利的。再生研究表明, 磁赤铁矿纳米粒子可以有效回收以再次吸附 Cr(VI) 离子, Cr(VI) 可以浓缩再循环。吸附机理研究表明, Cr(VI) 在磁赤铁矿纳米粒子上的吸附结合了静电相互作用和离子交换。

3. 纳米材料在有机污染土壤中的应用

3.1. 光催化剂

3.1.1. 纳米二氧化钛光催化剂

纳米二氧化钛(TiO₂)由于其半导体特性、光催化活性和环境友好性而引起了研究者们极大的兴趣[25]。纳米 TiO₂ 光催化剂可有效降解有机污染物, 其机理是有机氧化物被催化剂表面产生的强氧化性·OH 氧化分解, 最终矿化并转化成无机物质。由于该氧化不是选择性的并且具有高分解效率, 因此可以消除环境中的各种有机污染物。陈士夫等[26]以四异丙醇为原料, 制备了 TiO₂ 光催化降解低浓度有机磷农药的胶体玻璃纤维。实验表明, 在 375 w 中压汞灯短时间照射下有机磷将完全被光催化氧化至 PO₄³⁻, 且玻璃纤维上负载的 TiO₂ 不易脱落。赵文宽等[27]制备了一种负载有纳米 TiO₂ 微粒能漂浮在水面与原油接触的光活性催化剂, 通过在紫外光源下使用制备的催化剂测量原油在表面水上的光催化降解速率。实验结果表明, 制备的催化剂可以降解水面上的油污, 并可以抑制原油在自然氧化过程中形成的有害共聚物。在自然条件下, 直接光降解仅限于土壤表面[28], Higarashi 等[29]研究发现, 纳米 TiO₂ 的加入可以提高土壤表面 4~10 cm 处有机污染物的降解效率。潘淑英等[30]通过改变反应的催化剂条件, 对纳米 TiO₂ 光催化氧化降解土壤渗出液中的有机氯农药进行了对比实验。结果表明, 纳米 TiO₂ 与过渡金属协同作用降解效果好, 过渡金属元素掺杂对纳米 TiO₂ 的催化作用有较明显的增强效果, 并且有一个最佳使用量, 对污染去除率最高可达到 93.26%。Chien 等[31]研究了在存在和不存在阳光的情况下, 纳米 TiO₂ 对石英砂和冲积土和红壤中的催化降解的增强作用。结果表明, 与没有太阳光照射的相应反应体系相比, 太阳光照射和 TiO₂ 对石英砂和红色和冲积土中莠降解的协同作用更为有效。在 5 h 反应期间, TiO₂ 在石英砂、冲

积土和红色土壤中在阳光照射下的光催化降解百分比分别为 78.3%，23.4%和 31.8%。

3.1.2. 纳米氧化锌光催化剂

光催化剂氧化锌(ZnO)无毒, 无害, 可重复使用, 它可以将有有机污染物完全矿化成 H_2O 和无机离子而不会产生二次污染。ZnO 的光催化机理是: 当能量大于禁带宽度的光子照射 ZnO 时, 电子从价带变为导带, 产生电子 - 空穴对, 电子和空穴分别迁移到半导体表面, 其经历氧化或还原后吸附在表面上。光生电子还可以与吸附的氧或过氧化氢反应形成强氧化性羟基($OH\cdot$)和超氧阴离子($O_2^{\cdot-}$), 它们可以氧化和降解有机物质。光生空穴和氢氧根或表面羟基反应可生成 $\cdot OH$ [32]。而且, 光生空穴本身具有很强的氧化能力, 理论上, 大多数有机物质可以被氧化降解成 CO_2 、 H_2O 和无机物质。Kamat 等[33]发现纳米 ZnO 薄膜对芳香族氯化酚的敏感性浓度约为 $1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 纳米 ZnO 薄膜可以在紫外光照射下快速降解芳香族化合物。陈宗保[34]使用不同形态的纳米 ZnO 对三种有机磷农药(硫磷、甲基对硫磷和三硫磷)进行降解, 并与 TiO_2 降解情况进行比较, 发现有机磷农药可以被降解为无机离子, 不同形貌的 ZnO 降解效果不同, 网状由于粒径比粒装小, 接触面积较大, 所以降解污染物所需时间较短; 与纳米 TiO_2 的降解相比, 纳米 ZnO 具有更好的降解能力。

3.2. 碳纳米材料

3.2.1. 碳纳米管

碳纳米管是由 Iijima 教授于 20 世纪 90 年代年使用类似于用于富勒烯合成的电弧放电蒸发方法生产, 针在用于电弧放电的电极的负端生长。电子显微镜显示每个针包括石墨片的同轴管, 数量范围从 2 到约 50。在每个管上, 碳原子六边形围绕针轴以螺旋方式排列。螺旋螺距在针与针之间以及在单针内从管到管变化。这些针的形成, 直径从几纳米到几十纳米, 表明碳结构远远大于富勒烯[35]。碳纳米管吸附有机污染物 pH 范围较大, 吸附到达最大量的时间短, 吸附能力强于其它材料。碳纳米管吸附污染物机理主要为氢键或路易斯酸碱作用、极性作用、偶极力和 π - π 共轭效应等[36]。Yang 等[37]研究了萘, 菲和芘在六种碳纳米材料上的吸附, 包括富勒烯, 单壁碳纳米管和多壁碳纳米管, 所有吸附等温线都是非线性的, 并且 Polanyi-Manes 模型(PMM)很好地拟合。通过等温线建模和构建“特征曲线”, Polanyi 理论可用于描述碳纳米材料对 PAHs 的吸附过程。对于不同的 PAH, 吸附与它们的分子大小有关, 即分子大小越大, 吸附体积容量越低。Chen 等[38]研究芳香族羟基、氨基官能团与碳纳米管表面含氧基团对吸附的共同作用。结果表明, 羟基取代的芳烃和碳纳米管之间的强吸附相互作用主要是由于羟基的给电子效应, 这导致吸附物和 π -之间的强电子给体 - 受体(EDA)相互作用。除了 EDA 相互作用之外, 路易斯酸碱相互作用可能是促成 1-萘胺强吸附的额外重要机制, 尤其是在含氧官能团丰富的碳纳米管上。Li 等[39]研究了四种多环芳烃(萘, 芴, 菲和芘), 三种碳纳米管和砂壤土之间关系。结果发现, 在浓度为 $5\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, CNTs 可以显著保留土壤中的 PAHs。如此强的 PAH 保留是由 CNT 的低迁移率和它们强的 PAH 吸附能力引起的。

3.2.2. 富勒烯

富勒烯是一种完全由碳组成的中空分子, C_{60} 由于其碳原子而具有独特的球状结构, 这使其具有独特的理化性质, 近年来它已广泛应用于环境领域。 C_{60} 的良好流动性不仅扩大了对环境的影响, 还是有机污染物的载体, 可以通过吸附有机污染物来改变环境中有机污染物的迁移能力。Hofmann 等[40]发现碳质纳米粒子(包括 C_{60})可以作为污染物运输的载体。若粒子的大小、吸附动力学和系统中的停留时间设计合理, 粒子约束运输可忽略不计且可以增强污染物运输。Zhang 等[41]研究通过 nC_{60} 通过两个砂土柱促进多氯联苯(PCB)和菲的迁移。结果表明, 低水平(从 $1.55\sim 12.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的 nC_{60} 可以显著提高 PCB 和菲的迁移率,

并且地下环境中的 C₆₀ 可以极大地增强非离子、高度疏水的有机污染物的迁移率。

3.2.3. 石墨烯

石墨烯是一种二维碳纳米材料,由碳原子和 sp² 杂化轨道组成。由于其比表面积高(理论上为 2630 平方米)、苯环结构大、水溶性差,因此被广泛用于去除有机物[42]。目前常见的石墨烯基材料包括石墨烯(GS)、氧化石墨烯(GO)以及还原氧化石墨烯(rGO)。Hartono 等[43]使用 Hummers-Offeman 方法由石墨制备层状结构氧化石墨(GO),测试其对腐殖酸(HA)的吸附。发现 GO 表现出比石墨强且更高的 HA 吸附能力。来自 Langmuir 等温线的 GO 的最大吸附容量为 190 mg·g⁻¹,高于活性炭。Qi 等[44]发现 5.3~20.2 mg·L⁻¹ GO 显著增强了 1-萘酚在饱和土壤中的转运,但影响菲的迁移程度要小得多。对 1-萘酚的强大的运输增强作用是由于 GONP 吸附的 1-萘酚的显著解吸滞后(热力学不可逆吸附和缓慢解吸动力学),源于特定的极性相互作用(在 1-萘酚和 GONP 之间。增加离子强度或 Cu(II)离子(络合阳离子)的存在。

4. 纳米材料在污染土壤处理中存在的问题

4.1. 纳米材料的生态毒性

纳米材料会通过食物链蓄积进而在生态系统中大量存在,主要原因是其表面积巨大,会被吸附在沉积物或土壤中固定。虽然使用表面改性的方法可以减小其生态毒性,但是由于被物质吸附并固定,总会有一些存在于使用过的地方[45]。纳米材料对微生物的毒性机制尚不清楚,不同类型纳米材料的毒性机制也不同。通常认为纳米材料可通过直接接触、诱导活性氧物质的产生和毒性离子的释放而引起膜损伤, DNA 损伤和细胞信号阻断。从目前的数据来看,纳米材料对生物存在毒性的主要机制是纳米材料通过在生物体内诱导自由基来诱导生物体内的氧化应激[46]。纳米产品行业的新生状态要求在重大释放发生之前对环境影响进行重要的早期评估。显然,必须解决人造纳米材料对关键土壤过程的影响,以便能够进行关于纳米技术的环境后果的公正讨论。Tong 等[47]通过使用总磷脂衍生的磷酸盐评估纳米材料对土壤微生物群落大小的影响,通过 DGGE 使用脂肪酸谱和总基因组 DNA 提取来评估对群落结构的影响,处理纳米材料对酸性磷酸酶,脱氢酶和脲酶的土壤酶活性有影响。观察表明,富勒烯的引入,如 C₆₀ 或 nC₆₀,对土壤微生物群落和微生物过程的结构和功能几乎没有影响。Jaclyn 等[48]研究表征了氧化锌(ZnO)和二氧化钛(TiO₂)对地球系统中的蚯蚓(*Eisenia fetida*)的急性和生殖毒性。暴露 14 天后,滤纸上的纳米 ZnO 对 *E.fetida* 具有急性毒性,而纳米 TiO₂ 则没有表现出急性毒性。在暴露 4 周后,纳米尺寸的 ZnO 和 TiO₂ 都会对人造土壤中的蚯蚓产生生殖影响。

4.2. 纳米材料的生产问题

纳米材料的生产技术不成熟且成本较高,到目前为止,关于纳米粒子修复污染土壤的大部分研究都是在实验室进行的。在实验室中制备纳米材料的方法很多,但对纳米粒子的形状,大小,组成和其他因素的控制不准确,材料质量低,使用的原材料昂贵,工业应用成本太高,难以推广。在现场应用中,制造纳米颗粒的一大挑战是保持一致的稳定性、高反应性和足够的流动性以从注入点到达目标污染物,但不应释放到具有残余反应性的未污染区域。此外,工程纳米粒子的高成本限制了它们在有效土壤修复中的实施,需要天然存在的原料和用于合成新一代和低成本纳米颗粒的改进技术,以降低制造的纳米颗粒的成本。在田间试验中,使用纳米颗粒和常规校正材料(如堆肥和生物固体)的混合物或纳米技术与其他常规污染物处理的组合仍有待探索,以降低应用成本。

5. 结论

纳米材料特有的表面效应、体积效应、量子尺寸和因宏观量子隧道效应而具有的特殊性能,如巨大

的比表面积、超强的吸附、催化和螯合能力等, 不仅使之能够克服部分传统修复技术的缺点, 还表现出了超高的修复效率。纳米材料在污染土壤的修复方面取得了较好的进展, 纳米材料也具有较好的修复效果, 但与此同时, 纳米材料的使用引起的问题越来越多地吸引了研究人员的关注。在未来纳米材料修复污染土壤的研究中, 首先应研究纳米材料修复污染土壤的机理及其在实际环境中的行为, 并探索在修复过程中起关键作用的相关基因或材料特性。其次, 在不断改进现有纳米材料生产工艺的基础上, 我们应该开发新的环保和高效的工艺技术, 降低其制备成本, 并设计更有效和经济的纳米材料修复剂。最后, 使用纳米材料对污染土壤进行修复的同时, 应重视纳米粒子对人类和生态系统健康的潜在不利影响, 适当模拟和评估纳米材料可能的生态毒性, 并且需要解决在实际场地修复中使用纳米材料造成的危害。

基金项目

本研究由国家自然科学基金(31770545, 31470547)资助。

参考文献

- [1] 严春丽. 浅谈土壤环境监测[J]. 环境科学导刊, 2016, 35(a1): 217-220.
- [2] 丁园. 污染土壤中铜、镉的植物有效性及其调控研究[D]: [博士学位论文]. 南京: 南京农业大学, 2010.
- [3] Li, Q., Chen, X., Zhuang, J. and Chen, X. (2016) Decontaminating Soil Organic Pollutants with Manufactured Nanoparticles. *Environmental Science and Pollution Research*, **23**, 11533-11548. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6255-7>
- [4] 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(10): 11-19.
- [5] 冯凤玲. 污染土壤物理修复方法的比较研究[J]. 山东农业工程学院学报, 2005, 21(4): 135-136.
- [6] 陈海峰. 垂直电场对络合诱导土壤铜/锌植物吸收以及迁移过程的影响[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京农业大学, 2006.
- [7] Benoit, V.A., Paola, A.C. and Jerald, L.S. (2010) Phytoremediation of Polychlorinated Biphenyls: New Trends and Promises. *Environmental Science & Technology*, **44**, 2767-2776. <https://doi.org/10.1021/es902514d>
- [8] Bell, T.H., Joly, S., Pitre, F.E. and Yergeau, E. (2014) Increasing Phytoremediation Efficiency and Reliability Using Novel Omics Approaches. *Trends in Biotechnology*, **32**, 271-280. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2014.02.008>
- [9] 周际海, 袁颖红, 朱志保, 等. 土壤有机污染物生物修复技术研究进展[J]. 生态环境学报, 2015(2): 343-351.
- [10] Fang, Z., Qiu, X., Chen, J. and Qiu, X.Q. (2011) Degradation of the Polybrominated Diphenyl Ethers by Nanoscale Zero-Valent Metallic Particles Prepared from Steel Pickling Waste Liquor. *Desalination*, **267**, 34-41. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.09.003>
- [11] And, X.L. and Zhang, W. (2007) Sequestration of Metal Cations with Zerovalent Iron Nanoparticles: A Study with High Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy (HR-XPS). *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 6939-6946. <https://doi.org/10.1021/jp0702189>
- [12] Yan, W., Lien, H.L., Koel, B.E. and Zhang, W.-X. (2013) Iron Nanoparticles for Environmental Clean-Up: Recent Developments and Future Outlook. *Environmental Science-Processes & Impacts*, **15**, 63-77. <https://doi.org/10.1039/C2EM30691C>
- [13] Chen, S.S., Hsu, H.D. and Li, C.W. (2005) A New Method to Produce Nanoscale Iron for Nitrate Removal. *Journal of Nanoparticle Research*, **6**, 639-647. <https://doi.org/10.1007/s11051-004-6672-2>
- [14] Üzümlü, Ç., Shahwan, T., Eroğlu, A.E., et al. (2008) Application of Zero-Valent Iron Nanoparticles for the Removal of Aqueous Co^{2+} Ions under Various Experimental Conditions. *Chemical Engineering Journal*, **144**, 213-220. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.01.024>
- [15] Tang, C., Zhang, Z. and Sun, X. (2012) Effect of Common Ions on Nitrate Removal by Zero-Valent Iron from Alkaline Soil. *Journal of Hazardous Materials*, **231-232**, 114-119. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.06.042>
- [16] Singh, R. and Misra, V. (2012) Removal of Cr(VI) by Nanoscale Zero-Valent Iron (nZVI) from Soil Contaminated with Tannery Wastes. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, **88**, 210-214. <https://doi.org/10.1007/s00128-011-0425-6>
- [17] 王新新, 张颖, 王元芬. 底泥铬污染的纳米铁粉修复及其土壤酶活性动态[J]. 生态环境学报, 2008, 17(6):

- 2207-2211.
- [18] 付戎, 赵娜, 付瑾, 等. 纳米零价铁颗粒去除污染土壤 HCl 浸提液中的 Pb[J]. 环境工程学报, 2012, 6(4): 1393-1397.
- [19] 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>
- [20] 翁秀兰, 林深, 陈征贤, 等. 天然膨润土负载纳米铁的制备及其对阿莫西林的降解性能[J]. 中国科学: 化学, 2012(1): 17-23.
- [21] 胡军, 周跃明, 梁喜珍, 等. 纳米金属氧化物吸附金属离子的研究现状[J]. 广东化工, 2010, 37(5): 21-22.
- [22] Reddy, S., Mitoma, Y., Okuda, T., Sakita, S. and Kakeda, M. (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>
- [23] 喻德忠, 蔡汝秀, 潘祖亭. 纳米级氧化铁的合成及其对六价铬的吸附性能研究[J]. 武汉大学学报(理学版), 2002, 48(2): 136-138.
- [24] Hu, J., Chen, G. and Lo, I.M.C. (2005) Removal and Recovery of Cr(VI) from Wastewater by Maghemite Nanoparticles. *Water Research*, **39**, 4536. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.05.051>
- [25] Mahmoodi, N.M., Arami, M., Limaee, N.Y., Gharanjig, K. and Nourmohammadian, N. (2007) Nanophotocatalysis Using Immobilized Titanium Dioxide Nanoparticle: Degradation and Mineralization of Water Containing Organic Pollutant: Case Study of Butachlor. *Materials Research Bulletin*, **42**, 797-806. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.08.031>
- [26] 陈士夫, 赵梦月. 玻璃纤维负载 TiO₂ 光催化降解有机磷农药[J]. 环境科学, 1996, 10(4): 33-35.
- [27] 赵文宽, 方佑龄, 董庆华. 太阳能光催化降解水面石油的研究[J]. 武汉大学学报(理学版), 2000, 46(2): 133-136.
- [28] Hebert, V.R. and Miller, G.C. (1990) Depth Dependence of Direct and Indirect Photolysis on Soil Surfaces. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, **38**, 913-918. <https://doi.org/10.1021/jf00093a069>
- [29] Higarashi, M.M. and Jardim, W.F. (2002) Remediation of Pesticide Contaminated Soil Using TiO₂, Mediated by Solar Light. *Catalysis Today*, **76**, 201-207. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00219-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00219-5)
- [30] 潘淑颖, 徐保民, 索秋魁, 等. 纳米 TiO₂ 与过渡金属协同作用光催化氧化土壤渗出液中 DDT 的研究[J]. 安徽农业科学, 2006, 34(21): 5601-5602.
- [31] Chien, S.W.C., Chang, C.H., Chen, S.H., et al. (2011) Effect of Sunlight Irradiation on Photocatalytic Pyrene Degradation in Contaminated Soils by Micro-Nano Size TiO₂. *Science of the Total Environment*, **409**, 4101-4108. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.06.050>
- [32] 夏玉静, 秦洪春, 管自生, 等. 氧化锌纳米材料及其在能源与环境中的应用[J]. 物理, 2011, 40(9): 580-587.
- [33] Kamat, P.V., Rebecca, H.A. and Nicolaescu, R. (2002) A "Sense and Shoot" Approach for Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants in Water. *Journal of Physical Chemistry B*, **106**, 788-794. <https://doi.org/10.1021/jp013602t>
- [34] 陈宗保. 土壤中有机农药残留分析及有机磷农药降解行为研究[D]: [硕士学位论文]. 南昌: 南昌大学, 2006.
- [35] Iijima, S. (1991) Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature*, **354**, 56-58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>
- [36] 聂海瑜, 沈甘霓, 杜凤沛, 等. 碳纳米管对水体污染物吸附的研究进展[J]. 西南民族大学学报(自然科学版), 2015, 41(3): 326-330.
- [37] Yang, K., Zhu, L. and Xing, B. (2006) Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Carbon Nanomaterials. *Environmental Science & Technology*, **40**, 1855-1861. <https://doi.org/10.1021/es052208w>
- [38] Chen, W., Duan, L., Wang, L. and Zhu, D.Q. (2008) Adsorption of Hydroxyl- and Amino-Substituted Aromatics to Carbon Nanotubes. *Environmental Science & Technology*, **42**, 6862-6868. <https://doi.org/10.1021/es8013612>
- [39] Li, S., Turaga, U., Shrestha, B., et al. (2013) Mobility of Polyaromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soil in the Presence of Carbon Nanotubes. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, **96**, 168-174. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.07.005>
- [40] Hofmann, T. and Kammer, F.V.D. (2009) Estimating the Relevance of Engineered Carbonaceous Nanoparticle Facilitated Transport of Hydrophobic Organic Contaminants in Porous Media. *Environmental Pollution*, **157**, 1126. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.10.022>
- [41] Zhang, L., Wang, L., Zhang, P., et al. (2011) Facilitated Transport of 2,2',5,5'-Polychlorinated Biphenyl and Phenanthrene by Fullerene Nanoparticles through Sandy Soil Columns. *Environmental Science & Technology*, **45**, 1341-1348. <https://doi.org/10.1021/es102316m>
- [42] Apul, O.G., Wang, Q., Zhou, Y. and Karanfil, T. (2013) Adsorption of Aromatic Organic Contaminants by Graphene Nanosheets: Comparison with Carbon Nanotubes and Activated Carbon. *Water Research*, **47**, 1648-1654.

- <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.12.031>
- [43] Hartono, T., Wang, S., Ma, Q. and Zhu, Z.H. (2009) Layer Structured Graphite Oxide as a Novel Adsorbent for Humic Acid Removal from Aqueous Solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, **333**, 114-119. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.02.005>
- [44] Qi, Z., Hou, L., Zhu, D., Ji, R. and Chen, W. (2014) Enhanced Transport of Phenanthrene and 1-Naphthol by Colloidal Graphene Oxide Nanoparticles in Saturated Soil. *Environmental Science & Technology*, **48**, 10136-10144. <https://doi.org/10.1021/es500833z>
- [45] Song, Y., Feng, D., Shi, W., Li, X.H. and Ma, H.M. (2013) Parallel Comparative Studies on the Toxic Effects of Unmodified CdTe Quantum Dots, Gold Nanoparticles, and Carbon Nanodots on Live Cells as Well as Green Gram Sprouts. *Talanta*, **116**, 237-244. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.05.022>
- [46] Xia, T., Kovochich, M., Brant, J., *et al.* (2006) Comparison of the Abilities of Ambient and Manufactured Nanoparticles to Induce Cellular Toxicity According to an Oxidative Stress Paradigm. *Nano Letters*, **6**, 1794-1807. <https://doi.org/10.1021/nl061025k>
- [47] Tong, Z., Bischoff, M., Nies, L., Applegate, B. and Turco, R.F. (2007) Impact of Fullerene (C₆₀) on a Soil Microbial Community. *Environmental Science & Technology*, **41**, 2985-2991. <https://doi.org/10.1021/es061953l>
- [48] Jaclyn, E.C., Qi, B., Li, S., *et al.* (2011) Acute and Reproductive Toxicity of Nano-Sized Metal Oxides (ZnO and TiO₂) to Earthworms (*Eisenia fetida*). *Journal of Environmental Monitoring*, **13**, 3351-3357. <https://doi.org/10.1039/c1em10497g>

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: 2329-7255, 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: hjss@hanspub.org