

# 纳米材料在治理复合污染土壤中的应用与展望

刘煜莹<sup>1</sup>, 魏晓贺<sup>1</sup>, 何建荣<sup>1</sup>, 苗欣宇<sup>\*1</sup>, 欧阳少虎<sup>\*2</sup>

(1. 天津理工大学 环境科学与安全工程学院, 天津 300384; 2. 南开大学 a. 环境科学与工程学院,  
b. 环境污染过程与基准教育部重点实验室, c. 天津市城市生态环境修复与污染防治重点实验室, 天津 300071)

**摘要:**近年来, 由于人类活动而造成的土壤污染越发严重, 尤其是土壤的复合污染问题亟待解决。复合污染主要分为重金属复合污染、有机物复合污染还有重金属-有机物复合污染。目前, 针对复合污染土壤的处理主要有物理方法、化学方法以及生物方法 3 种, 但都有一定的局限性。纳米材料因其具有大比表面积、强还原和吸附能力以及小粒径尺寸等优点为土壤修复提供了新的视角, 并在实践中有很大的应用价值。对此综述了纳米材料在治理复合污染土壤中的应用、纳米材料应用于复合污染土壤的修复机理以及纳米材料修复复合污染土壤的影响因素, 对纳米材料在复合污染土壤中的应用前景进行展望, 以期纳米材料在复合污染土壤中的安全有效应用提供科学参考。

**关键词:**复合污染; 纳米材料; 土壤污染; 土壤修复; 环境保护

**中图分类号:** X53      **文献标识码:** A      **文章编号:** 0258-3283(2024)07-0050-09

**DOI:** 10.13822/j.cnki.hxsj.2023.0776

**Application and Prospects of Nanomaterials in the Treatment of Compound Contaminated Soil** LIU Yu-ying<sup>1</sup>, WEI Xiao-he<sup>1</sup>, HE Jian-rong<sup>1</sup>, MIAO Xin-yu<sup>\*1</sup>, OUYANG Shao-hu<sup>\*2</sup> (1. School of Environmental Science and Safety Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China; 2. a. School of Environmental Science and Engineering, b. Key Laboratory of Pollution Process and Environmental Criteria (Ministry of Education), c. Tianjin Key Laboratory of Environmental Remediation and Pollution Control, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract:** In recent years, soil pollution caused by human activities has become increasingly severe, especially the compound soil pollution emerging as an urgent issue to address. Compound pollution is mainly divided into heavy metal compound pollution, organic compound pollution and heavy metal-organic compound pollution. At present, the treatment of composite contaminated soil mainly includes physical, chemical and biological methods, but they all have certain limitations. Nanomaterials provide a new perspective for soil remediation due to their large specific surface area, strong reduction and adsorption capacity, and small particle size, and possess substantial application value. This review discussed the application of nanomaterials in the managing compound contaminated soils, the remediation mechanism of nanomaterials applied to composite contaminated soil as well as the factors influencing the remediation through nanomaterials. It also explored the prospects of applying the nanomaterials in compound contaminated soils, aiming to provide scientific references for the safe and effective application of nanomaterials such contexts.

**Key words:** combined pollution; nanomaterials; soil contamination; soil remediation; environmental protection

近年来, 随着经济的飞速发展, 不合理开发利用矿山、大量使用农药以及化肥等人类活动, 导致土壤污染问题不断恶化。土壤污染的种类主要以重金属污染、有机物污染为主, 但在实际土壤环境中多以复合污染的形式存在<sup>[1]</sup>。目前, 针对复合污染土壤的主要处理方法有物理、化学以及生物 3 种方法<sup>[2]</sup>。物理方法主要有淋洗法、客土法和热处理法; 化学方法主要包括萃取法、钝化法、还原法以及施加改良剂等; 生物方法主要包括动物、植物以及微生物修复方法。

纳米材料因其具有较高的成本效益和良好的修复效果为土壤修复提供了新的视角<sup>[3]</sup>。与常规的土壤污染治理技术相比, 纳米材料有着超大

的比表面积、较强的还原和吸附能力以及极小的粒径尺寸等优点<sup>[4]</sup>。因此, 利用纳米技术修复受

**收稿日期:** 2023-12-16; **网络首发日期:** 2024-04-17

**基金项目:** 国家自然科学基金青年基金项目(42107306); 博士后面项目(2020M680867); 2021 年度天津市重点研发项目(21YFNSN00030); 2021 年度河北省矿产资源与生态环境监测重点实验室开放基金项目(HBMREEM202104)。

**作者简介:** 刘煜莹(1999-), 女, 河北涿州人, 硕士生, 主要研究方向为天然纳米胶体的环境行为与生态效应。

**通讯作者:** 苗欣宇, E-mail: miaoxy312@126.com; 欧阳少虎, E-mail: ouyangshaohu@nankai.edu.cn。

**引用本文:** 刘煜莹, 魏晓贺, 何建荣, 等. 纳米材料在治理复合污染土壤中的应用与展望[J]. 化学试剂, 2024, 46(7): 50-58。

污染的土壤已经引起了世界范围内的广泛重视,并在实践中有很大的应用价值。本文对纳米材料在复合污染土壤修复中的应用、修复机理以及影响因素等进行了探讨,为今后纳米材料在复合污染土壤中的原位修复应用提供理论依据,进一步完善土壤修复技术体系。

## 1 纳米材料和纳米技术在环境中的应用

纳米粒子为尺寸在 1~100 nm 之间的粒子;而在三维空间内至少有一维尺寸在 1~100 nm 之间或者以纳米粒子为基本单位组成的材料称为纳米材料<sup>[5]</sup>。纳米材料的尺寸小、比表面积大,表面效应显著,对污染物有明显的吸附效果,可以有效减少污染物在土壤中的迁移转化。而纳米技术指的是在纳米尺度上对材料的性能和应用进行研究的技术,通过对纳米材料的制备、复合、加工、组装、测试以及表征,以实现在原子和分子水平上可控地制备纳米材料。当前,纳米技术的发展较为快速,可以应用于土壤修复、催化反应、水净化、空气质量控制、高级氧化技术以及污水处理等各方面,较大地影响着人类的生产和生活(图 1)。

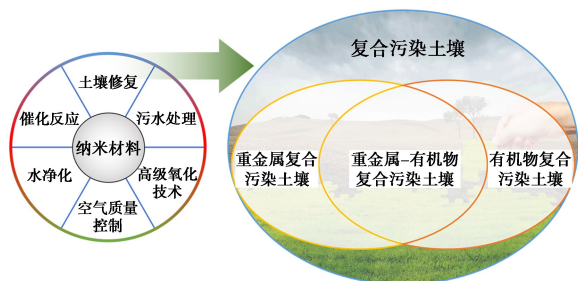


图 1 纳米材料在环境中的应用

Fig.1 Application of nanomaterials in the environment

纳米材料本身特点所带来的优异性能,在一定程度上解决了以往环境修复技术的缺陷<sup>[6]</sup>。通过各类研究证明,使用纳米材料处理不同种类的环境污染物是可行的<sup>[7,8]</sup>。因此,采用纳米技术修复被污染的水体以及土壤,是目前环境学界的一个热点问题。将纳米材料应用于污水处理,可以在极短的时间内将残留在水体中的污染物去除,并且将毒性较强的离子迅速转化,减少它的毒性,从而达到高效解决水体污染的目的。现在,纳米技术已广泛应用于水污染的治理,其主要包含的技术有纳米吸附以及纳米过滤等<sup>[9]</sup>。Gao 等<sup>[10]</sup>研究了碳纳米管(CNTs)对阳离子表面活性剂的去除效率,结果表明,外径为 8 nm 的原始多

壁碳纳米管去除十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)的最大效率为 $(50.36 \pm 0.56)\%$ 。除了应用于污水治理领域,纳米技术也可以应用在土壤污染修复领域。Boente 等<sup>[11]</sup>利用纳米零价铁(nZVI)对土壤进行预处理,修复被砷、铜、汞、铅和锑污染的土壤。

目前,纳米材料技术主要应用于水污染处理,而应用于土壤污染修复方面相对较少。这主要是由于污染物在土壤中容易被有机物质吸附,而且很难在水平、垂直方向上移动,因此采用纳米技术修复受污染的土壤要比修复受污染的水体更加困难。基于此,如何实现纳米技术在土壤修复中的有效性已经成为研究热点。近几年来我国的土壤污染状况越来越严峻,污染种类也越来越多,污染源呈现出多样化的特点,对我国的生态环境造成了不良影响。利用纳米材料种类丰富等特点,针对不同污染土壤进行高效修复具有良好的研究前景。

## 2 纳米材料在治理复合污染土壤中的应用

由于纳米材料的微界面和微孔结构,能够增强不同的界面反应,使其拥有极强的吸附力、催化以及螯合能力<sup>[12]</sup>,这些特性对抑制复合污染土壤中重金属以及有机物等污染物的迁移转化有很大意义。目前,将纳米材料应用于污染土壤的修复已经逐渐成为环境领域的一个热门课题。

### 2.1 纳米材料在重金属复合污染土壤中的应用

随着广泛的工业化和城市化,大量的重金属离子随着电镀、采矿、化学制造以及农药和化肥的应用等被排放到环境中,对生态环境(特别是土壤生态环境)造成了严重破坏<sup>[13,14]</sup>。重金属进入土壤后严重影响了土壤理化性质、土壤生物特性和微生物群落结构,同时抑制了作物生长,造成农产品的产量下降,所以修复被重金属污染的土壤就变得十分必要。近数十年来,国内外已发展出多种重金属污染治理方法,包括物理方法,例如吸附、凝结、蒸发以及过滤;化学方法,例如化学沉淀、氧化、离子交换以及电化学过程;生物方法,例如微生物降解以及植物修复<sup>[15-17]</sup>。但大多数的治理方法都有成本高、耗时长、易造成二次污染等问题<sup>[18,19]</sup>。而由于纳米粒子本身对重金属离子具有很好的吸附能力,可以在重金属污染土壤中形成沉淀-共沉淀,从而减少重金属在土壤中的迁移转化,对重金属复合污染的土壤具有很好的修

复效率。

纳米技术可以单独运用来修复重金属复合污染土壤。几项研究报告表明, nZVI 在去除受污染土壤中的重金属离子方面表现出优异的性能。例如 Cao 等<sup>[20]</sup>研究发现, 采用 nZVI (0.4 g/L) 提高了柠檬酸 (CA) 对农田土壤中重金属的去除率, 去除镉、铅和锌的最高效率分别为 46.66%、48.88% 和 47.01%。Gil-Díaz 等<sup>[21]</sup>发现, 施用 10% (质量比) 的 nZVI 后, 砷、铬和铅的有效性降低了 82%, 而锌的有效性降低了 31%~75%, 镉的有效性降低了 13%~42%。另外, 由于 CNTs 非凡的特性, 例如独特的形态和高反应性, 被认为是去除各种污染物的优良纳米材料<sup>[22]</sup>。Song 等<sup>[23]</sup>采用单壁碳纳米管来修复被污染土壤, 镉 (II) 的释放量明显下降。除了 CNTs 外, n-TiO<sub>2</sub> 等纳米金属氧化物也是用于修复污染土壤的理想材料。Peikam 等<sup>[24]</sup>研究表明, 添加 3 种纳米材料 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub>) 在非钙质土壤中使锌、镉和镍的可交换组分含量分别降低 28.4%、17.8% 和 16.3%, 在钙质土壤中平均使锌、镉和镍的可交换组分含量降低 45.6%、11.6% 和 43.1%。

纳米材料也可以与植物修复技术结合来修复重金属复合污染土壤。Singh 等<sup>[25]</sup>发现 n-TiO<sub>2</sub> 颗粒的施用显著提高了植物对镉的吸收, 随着 n-TiO<sub>2</sub> 浓度从 100 mg/kg 增加到 300 mg/kg, 大豆对镉的吸收量也从 128.5 μg 每株增加到 507.6 μg 每株。纳米材料与植物相结合来修复污染土壤是一种新技术, 它具有良好的修复效果, 但目前应用并不广泛。

## 2.2 纳米材料在有机物复合污染土壤中的应用

有机污染物广泛存在于土壤中, 主要来源于人为排放。氯代烃、有机氯农药、多环芳烃、酚类及其衍生物、多氯联苯是土壤中常见的有机污染物<sup>[26]</sup>。土壤中的有机污染物大部分水溶性很差、难以降解且毒性强, 甚至可以改变土壤的正常结构以及功能, 使土壤生产能力降低; 同时可以通过生物的富集作用和食物链传递, 从而对人类造成危害, 因此对有机物污染土壤的治理刻不容缓<sup>[27]</sup>。但相比传统的效率比较低下、成本较高且容易二次污染的修复方式, 纳米粒子具备相当好的吸附和降解有机物的能力<sup>[28]</sup>, 因此纳米技术的开发以及应用在未来或将解决土壤有机污染问题。

纳米修复是一种可持续去除有机污染物的创

新方法, 例如杀虫剂、多氯联苯、氯化溶剂、溴化化学品以及其他有害化合物等都可以利用纳米修复去除<sup>[29,30]</sup>。利用纳米材料光催化降解是一种绿色、安全、高效的新型光催化技术<sup>[31]</sup>。光催化技术由于其低成本和环境相容性成为从环境中去除污染物的最具有前景的方法之一<sup>[32,33]</sup>。目前已知的 n-TiO<sub>2</sub> 可以作为一种优良的光催化材料。Li 等<sup>[34]</sup>对 100 mL (1 mg/L) 菲溶液的光催化降解性能研究表明, 在模拟阳光照射 55 和 40 min 后, TiO<sub>2</sub> 和负载镍的 TiO<sub>2</sub> 的去除率均为 100%。Zeng 等<sup>[35]</sup>研究结果表明, 加入 n-TiO<sub>2</sub> 催化剂 (0.4 g/L) 后, 克百威的降解率为 62.61%, 比自然降解提高 15%。

另外, nZVI 作为一种新型的纳米材料, 它的比表面积远远超出传统铁粉, 并且拥有良好的扩散性能和较强的反应活性, 可以对被污染的土壤中的各类有机污染物进行降解<sup>[36]</sup>。Lu 等<sup>[37]</sup>合成了生物炭负载的 nZVI (BC/nZVI) 颗粒, 并将其用于去除土壤系统中的十溴联苯乙烷 (DBDPE), 结果表明, 当生物炭与 nZVI 的质量比为 2:1 时, 24 h 时 BC/nZVI 的去除率最高, 达到 86.91%。此外, 由于碳基纳米材料极好的吸附性, 将其作为载体, 对土壤中的有机物进行吸附、降解, 也是当前国际上研究的一个热点。Zhang 等<sup>[38]</sup>研究发现, 与土壤相比, CNTs 的加入增强了芘的吸附, K<sub>d</sub> 值在 10<sup>3.08</sup>~10<sup>3.87</sup> 之间。

## 2.3 纳米材料在重金属-有机物复合污染土壤中的应用

重金属-有机物复合污染的主要类型包括重金属-苯复合污染、重金属-有机农药复合污染以及重金属-多环芳烃复合污染等<sup>[39]</sup>。目前, 国内外有关单一的重金属或者有机物污染土壤修复的研究已经相对成熟, 但是对于修复这两类污染物复合污染土壤的相关研究却很少, 因此, 研究利用纳米技术处理重金属-有机物污染土壤就具有必要性以及重要的参考价值。

Qie 等<sup>[40]</sup>合成碱改性生物炭 (BC<sub>NaOH</sub>)/石墨氮化碳 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 光响应土壤修复剂, 在可见光照射下, BC<sub>NaOH</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 同时降解阿特拉嗪 (ATZ) 和吸附铅的效率分别达到 94.70% 和 47.75%, 提供了一种具有良好农药与重金属复合治理性能的高性价比治理手段。此外, 纳米材料技术可以和其他修复方法 (如植物修复、微生物降解) 结合来强化重金属-有机物复合污染土壤的修复效果。



Cheng 等<sup>[41]</sup>通过实验发现,植物-微生物联合修复后,石油-镉复合污染土壤的石油降解率提高了 50%,石油-镍复合污染土壤的石油降解率提高了 65%,而使用改性炭黑纳米粒子可以显著降低镉、镍的有效性。李琚等<sup>[42]</sup>实验发现,以生物炭为载体,把菌株固定在上面,利用它修复被石油烃、镉污染的土壤 60 d 后,其对石油烃的降解率可达 51.25%。

### 3 纳米材料应用于复合污染土壤的修复机理

目前,随着越来越多的人将纳米材料应用于修复各种复合污染土壤中,有关于纳米材料修复被污染土壤时的作用机理研究也在增多。无机污染物如重金属和类金属通常通过纳米颗粒吸附去除,而有机污染物则通过催化剂的还原反应和降解去除。应用纳米材料来对被污染土壤进行修复时,其中的作用机理分别是吸附作用、氧化还原以及催化降解等,如图 2 所示。

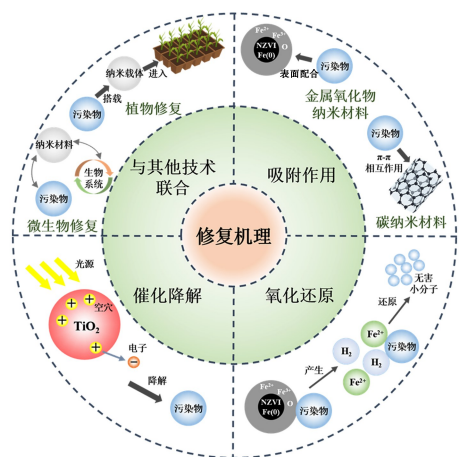


图 2 纳米材料应用于复合污染土壤的修复机理

Fig.2 Remediation mechanism of nanomaterials applied to composite contaminated soil

#### 3.1 吸附作用

由于纳米材料的特性,其具有吸附和固定污染物的作用,这是利用纳米材料修复污染土壤的主要机制<sup>[43]</sup>。吸附过程主要包括范德华力、化学吸附和静电吸引等<sup>[44,45]</sup>。在土壤修复时所选择的纳米添加剂包括碳纳米材料和金属氧化物纳米材料。对于碳纳米材料,污染物通过范德华力和  $\pi$ - $\pi$  之间的相互作用等被吸收(图 3)。许多碳纳米材料,如石墨烯、CNTs 以及富勒烯等,有着大比表面积、疏水性、高孔隙率、 $\pi$  电子共轭体系等特征,增强了其去除土壤中污染物的潜力<sup>[46]</sup>。石墨

烯是一类拥有极大比表面积的纳米材料,它和有机污染物间能够形成  $\pi$ - $\pi$  键,从而使其吸附污染物的能力增强<sup>[47]</sup>。CNTs 是一种可以对有机污染物进行良好吸附的纳米材料<sup>[48]</sup>。CNTs 在各种条件下的应用已经被广泛研究<sup>[49]</sup>。例如,土壤中 CNTs 的存在会阻碍多环芳烃的移动,降低土壤环境中多环芳烃对作物和微生物的生物可利用性<sup>[50]</sup>。不仅如此,CNTs 具有低势垒表面和带电电荷的氢键<sup>[51]</sup>。此外,CNTs 通过  $\pi$ - $\pi$  和阳离子- $\pi$  之间的相互作用,对农药等可电离有机化合物具有特异性吸附。富勒烯能充当具有疏水性的有机污染物的载体,可以增加土壤中有机污染物的迁移效率。

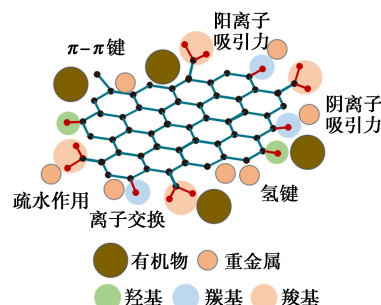


图 3 碳纳米材料吸附机理

Fig.3 Adsorption mechanism of carbon nanomaterials

对于金属氧化物纳米材料,污染物通过表面配合去除。 $nZVI$  在土壤重金属污染治理中有着极广泛的应用,而它能够修复被污染土壤主要靠的是  $nZVI$  粒子的核-壳结构<sup>[52]</sup>。核体是零价铁,外壳包裹着一层由  $Fe^{3+}$ 、 $Fe^{2+}$  以及  $O$  构成的氧化铁薄层。在污染土壤中, $nZVI$  粒子的核充当着电子供体的角色,而壳层则作为电子受体,因此其对重金属离子的吸附及表面的配合反应具有一定的促进作用<sup>[53]</sup>。氧化铁(III)等金属氧化物也在土壤重金属修复中有广泛应用。由于氧化铁(III)的高吸附能力,它可以去除砷、镉等重金属。

#### 3.2 氧化还原

应用  $nZVI$  氧化还原反应去除污染土壤中的重金属和有机化合物具有很高的潜力,因此  $nZVI$  在大范围内得到了广泛的应用。 $nZVI$  一般通过吸附、还原等作用对有机污染物进行降解。由于  $nZVI$  的纳米颗粒小和大的表面积, $nZVI$  颗粒有能力通过直接接触污染物来提高修复效率。在降解初期, $nZVI$  由于其较大的比表面积带来的较强的吸附性能,在整个反应系统中产生电极反应,生成亚铁离子以及氢气。在降解污染物过程中,

nZVI、亚铁离子以及氢气具有较强的还原性,可作为还原剂,通过和周围的有机污染物发生作用,从而把它们转变成相对于环境来说无害的小分子(图 4)<sup>[54]</sup>。

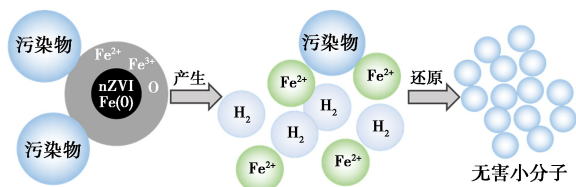


图 4 nZVI 氧化还原机理

Fig.4 Redox mechanism of nZVI

nZVI 颗粒具有很强的还原能力和良好的吸附能力,能够将有毒污染物转化为毒性较小的化合物,如铬(VI)转化为铬(III),并形成新的化合物。此外,据报道,羧甲基纤维素稳定剂与 nZVI 的组合具有将大多数铬(VI)污染物转化为碳酸盐结合物和铁锰氧化物结合物的能力,其中在 1 g 至 10 mL 土壤与溶液的条件下,铬的生物利用度和可浸出性将提高 50%<sup>[55]</sup>。

### 3.3 催化降解

在紫外线照射或阳光照射下使用纳米光催化剂的光催化降解已被广泛应用于多环芳烃、多氯联苯和农药等有机污染物的降解<sup>[56]</sup>。目前, n-TiO<sub>2</sub> 是修复污染土壤的优良光催化剂之一。n-TiO<sub>2</sub> 修复有机物污染的机理主要在于它可以吸收波长在 387 nm 以下的紫外线的能量,同时产生活性高的电子以及电子-空穴<sup>[57]</sup>。此外, n-TiO<sub>2</sub> 还具有较高的表面吸附能力,可以吸收有机污染物、溶解氧、水分子以及氢氧根等,最后发生一系列反应,使有机物降解(图 5)<sup>[58]</sup>。n-TiO<sub>2</sub> 的渗透性也很高,自然发生的光降解作用在自然条件下仅局限于土壤表层,而加入 n-TiO<sub>2</sub> 能有效地促进 4~10 cm 的土壤表层中有机污染物的降解<sup>[59]</sup>。

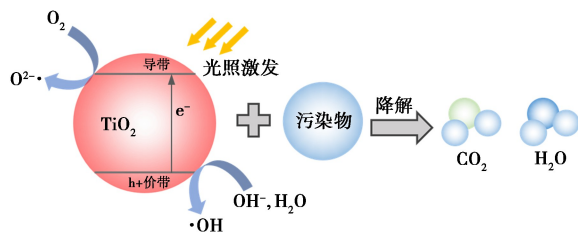


图 5 n-TiO<sub>2</sub> 催化降解机理

Fig.5 Catalytic degradation mechanism of n-TiO<sub>2</sub>

除了 n-TiO<sub>2</sub> 外,非金属催化剂如 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 也可以修复复合污染土壤。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 通过  $\pi$ - $\pi$  堆叠结构构建了完整的光生电子转移途径,具有优异的

降解性能、光响应性能、电子传输能力和持久的稳定性。

### 3.4 纳米材料与其他技术联合修复机理

首先,纳米材料与污染物之间的相互作用可以为生物修复土壤提供有利条件。例如,氧化石墨烯纳米颗粒和富勒烯纳米颗粒改善了污染物在饱和土壤中的运输,这样可能会提升植物和微生物去除污染物的效果<sup>[60,61]</sup>。此外,纳米材料的独特特性使它们能够与生物系统进行积极的相互作用。例如 Ditta 等<sup>[62]</sup> 研究发现,纳米材料不仅可以用作微观和宏观营养素的来源,还可以用作营养物质的载体,从而促进植物生长并提高作物生产力,进而提高植物对污染土壤的修复效果。

此外,纳米材料与污染物的共吸收是植物去除土壤复合污染的可能机制之一。一旦小尺寸的纳米颗粒被植物吸收,粘附的或相关的污染物就可以同时被植物物种吸收。其次,纳米材料的植物毒性可能会损害植物的膜和细胞壁,导致膜的完整性以及细胞功能的丧失,从而促进污染物从土壤进入植物体内。纳米材料可以与植物一起去除土壤污染物的机制还有可能是由于纳米材料可以与细胞的蛋白载体相结合,进入植物体内,植物进而利用纳米材料作为载体,增加有毒物质的迁移或提高某些有害物质的生物利用度,从而加速对污染物的富集(图 6)。

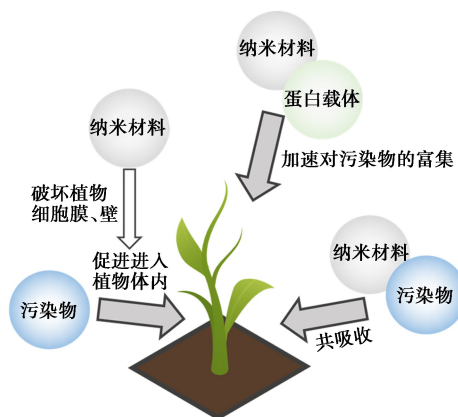


图 6 纳米材料与植物联合修复机理

Fig.6 Mechanisms of nanomaterials and plants combined remediation

## 4 纳米材料修复复合污染土壤的影响因素

纳米材料在修复复合污染土壤的过程中影响因素有很多,土壤 pH、污染物种类、纳米材料的种类、用量及施加时间等因素都可以影响对复合污

染土壤的修复效果(图 7)。此外,纳米材料自身的特性也会影响土壤修复效果。将纳米材料应用于土壤之后,不但会改变土壤的理化性质,还会使纳米材料在土壤中固化,影响清除污染物<sup>[63]</sup>。例如,Liu 等<sup>[64]</sup>对受重金属污染的土壤施用了纳米亚微米矿物基土壤改良剂,实验表明,施加后的土壤 pH 值由 5.90 升至 6.07,进而抑制了水稻对镉的吸收。土壤中污染物种类的不同也会对纳米材料的修复效果造成影响。Gil-Díaz 等<sup>[65]</sup>比较了 nZVI 固定两种土壤中砷和汞的有效性,研究结果表明,在 5% 的 nZVI 剂量下,两种土壤中可交换态砷的减少量均超过 70%,而需要更高剂量的 nZVI(10%)才能使土壤中可交换态汞减少 63%~90%,具体取决于 nZVI 和土壤的类型。

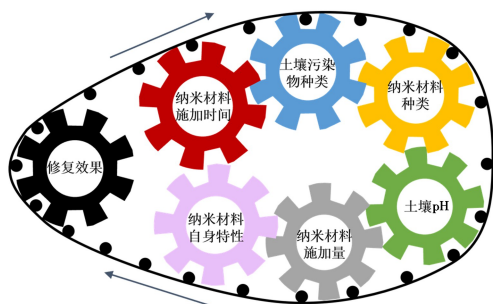


图 7 纳米材料修复复合污染土壤的影响因素

Fig.7 Influencing factors of nanomaterials for remediation of composite contaminated soil

应用不同的纳米材料修复土壤污染的成效也不尽相同。Mallampati 等<sup>[66]</sup>研究发现,将纳米铁/钙/氧化钙以及纳米铁/氧化钙施加在被铬、铅、镉、砷复合污染的土壤中,不同的纳米材料对重金属的吸附作用有一定的差别,例如纳米铁/钙/氧化钙对重金属的固定率为 95%~99%,而纳米铁/氧化钙固定率低于这个数值。另外,纳米材料的施加量也会影响土壤中污染物的去除效果。通常,当使用的纳米材料用量在一定范围内加大时,修复污染土壤的效果越好。此外,纳米材料施加的时间也会影响到污染土壤的修复。一般情况下,在一定时间范围内,纳米材料施加时间越久,越能改善被污染的土壤。

## 5 总结与展望

许多研究以及实践证明,纳米材料由于其本身的特性以及经济性和高修复效率,在土壤污染修复的应用中得到了良好的修复效果,有着广阔的发展前景和市场。纳米修复技术用于修复污染

土壤有显著优势,但应用纳米材料修复污染土壤的技术方法和经验案例还存在不足,因此对未来的研究与实践提出以下建议。

**5.1** 进一步加强对纳米材料以及技术的研究,加大对新型纳米材料的研究力度。研究生产出具有多种功能的高能力纳米颗粒,还可以进一步研究设计和合成可以修复多种污染物的纳米颗粒。此外,纳米材料的大规模制备仍然是昂贵的。因此需要做更多的工作来降低纳米材料的制备成本,并探索新的制备方法,同时改善其稳定性,提高纳米材料修复土壤污染的效果。

**5.2** 纳米材料在土壤修复中的应用远少于在水体中的应用,因此应加强关于纳米材料应用于土壤污染修复中的研究,特别是对复合污染修复中纳米材料应用的研究。此外,尽管目前在纳米材料去除土壤污染物方面取得了重大进展,但确切的机制还需要更深入的研究,并进行进一步的归纳总结。

**5.3** 评估纳米材料的环境风险,了解纳米粒子在土壤、水和沉积物中的迁移行为以及纳米材料对环境的影响。利用纳米材料进行土壤修复,必然导致纳米材料及其转化产物释放到土壤中。因此需要考虑纳米材料的回收与二次利用问题以及对土壤中植物、动物以及微生物等的影响,通过急性或慢性毒理实验以及原位的长期监测来评价纳米材料的环境风险。

## 参考文献:

- [1] 吴志能,谢苗苗,王莹莹.我国复合污染土壤修复研究进展[J].农业环境科学学报,2016,35(12):2250-2259.
- [2] 刘伟,程岩,李昊.有机物-重金属复合污染土壤的治理[J].绿色科技,2021,23(16):26-29.
- [3] 顾晓晨.纳米修复技术在土壤修复领域中的研究与应用进展[J].广东化工,2021,48(9):143-144;165.
- [4] 张波波,张文娟,杜雪岩,等.铁基磁性纳米材料吸附废水中重金属离子研究进展[J].材料工程,2020,48(7):93-102.
- [5] HUANG D, QIN X, PENG Z, et al. Nanoscale zero-valent iron assisted phytoremediation of Pb in sediment: Impacts on metal accumulation and antioxidative system of Lolium perenne [J]. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2018, 153: 229-237.
- [6] ELDOS H I, ZOUARI N, SAEED S, et al. Recent advances in the treatment of PAHs in the environment: Ap-



- plication of nanomaterial-based technologies [J]. *Arabian J. Chem.*, 2022, **15**(7): 103-918.
- [7] DAS S, CHAKRABORTY J, CHATTERJEE S, et al. Prospects of biosynthesized nanomaterials for the remediation of organic and inorganic environmental contaminants [J]. *Environ. Sci.: Nano*, 2018, **5**(12): 2 784-2 808.
- [8] HUSSAIN A, REHMAN F, RAFEEQ H, et al. In-situ, ex-situ, and nano-remediation strategies to treat polluted soil, water, and air—A review [J]. *Chemosphere*, 2022, **289**: 133-252.
- [9] SIVARETHINAMOHAN R, SUJATHA S. An overview of nanomaterial technologies in the management of wastewater treatment [J]. *Mater. Today: Proc.*, 2021, **47**: 1 078-1 085.
- [10] GAO Q, WU F, HU J, et al. Chemical composition-dependent removal of cationic surfactants by carbon nanotubes [J]. *Sci. Total Environ.*, 2020, **716**: 137-177.
- [11] BOENTE C, SIERRA C, MARTÍNEZ-BLANCO D, et al. Nanoscale zero-valent iron-assisted soil washing for the removal of potentially toxic elements [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2018, **350**: 55-65.
- [12] WANG L, HOU D, CAO Y, et al. Remediation of mercury contaminated soil, water, and air: A review of emerging materials and innovative technologies [J]. *Environ. Int.*, 2020, **134**: 105-281.
- [13] LI J, WANG X, ZHAO G, et al. Metal-organic framework-based materials: Superior adsorbents for the capture of toxic and radioactive metal ions [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2018, **47**(7): 2 322-2 356.
- [14] YU G, JIANG P, FU X, et al. Phytoextraction of cadmium-contaminated soil by *Celosia argentea* Linn.: A long-term field study [J]. *Environ. Pollut.*, 2020, **266**: 115-408.
- [15] AKHTAR F Z, ARCHANA K, KRISHNASWAMY V G, et al. Remediation of heavy metals (Cr, Zn) using physical, chemical and biological methods: A novel approach [J]. *SN Appl. Sci.*, 2020, **2**: 1-14.
- [16] WU Y, LI X, YU L, et al. Review of soil heavy metal pollution in China: Spatial distribution, primary sources, and remediation alternatives [J]. *Resour., Conserv. Recycl.*, 2022, **181**: 106-261.
- [17] WANG Z, LUO P, ZHA X, et al. Overview assessment of risk evaluation and treatment technologies for heavy metal pollution of water and soil [J]. *J. Cleaner Prod.*, 2022, **379**: 134-043.
- [18] CAI C, ZHAO M, YU Z, et al. Utilization of nanomaterials for in-situ remediation of heavy metal (loid) contaminated sediments: A review [J]. *Sci. Total Environ.*, 2019, **662**: 205-217.
- [19] YU S, WANG X, PANG H, et al. Boron nitride-based materials for the removal of pollutants from aqueous solutions: A review [J]. *Chem. Eng. J.*, 2018, **333**: 343-360.
- [20] CAO Y, ZHANG S, ZHONG Q, et al. Feasibility of nanoscale zero-valent iron to enhance the removal efficiencies of heavy metals from polluted soils by organic acids [J]. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2018, **162**: 464-473.
- [21] GIL-DÍAZ M, PINILLA P, ALONSO J, et al. Viability of a nanoremediation process in single or multi-metal (loid) contaminated soils [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2017, **321**: 812-819.
- [22] KHAN F S A, MUBARAK N M, KHALID M, et al. A comprehensive review on micropollutants removal using carbon nanotubes-based adsorbents and membranes [J]. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2021, **9**(6): 106-647.
- [23] SONG B, ZENG G, GONG J, et al. Effect of multi-walled carbon nanotubes on phytotoxicity of sediments contaminated by phenanthrene and cadmium [J]. *Chemosphere*, 2017, **172**: 449-458.
- [24] PEIKAM E N, JALALI M. Application of three nanoparticles ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$ ) for metal-contaminated soil remediation (measuring and modeling) [J]. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 2019, **16**(11): 7 207-7 220.
- [25] SINGH J, LEE B K. Influence of nano- $\text{TiO}_2$  particles on the bioaccumulation of Cd in soybean plants (Glycine max): A possible mechanism for the removal of Cd from the contaminated soil [J]. *J. Environ. Manage.*, 2016, **170**: 88-96.
- [26] JIMÉNEZ-SKRZYPEK G, HERNÁNDEZ-SÁNCHEZ C, ORTEGA-ZAMORA C, et al. Microplastic-adsorbed organic contaminants: Analytical methods and occurrence [J]. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2021, **136**: 116-186.
- [27] 袁琳, 刘秀伟, 黄蓓, 等. 纳米材料在土壤污染修复中的应用研究进展 [J]. *河南化工*, 2018, **35**(12): 3-8.
- [28] XIAO F, GUO R, WANG J. Flame retardant and its influence on the performance of asphalt—A review [J]. *Constr. Build. Mater.*, 2019, **212**: 841-861.
- [29] GANIE A S, BANO S, KHAN N, et al. Nanoremediation technologies for sustainable remediation of contaminated environments: Recent advances and challenges [J]. *Chemosphere*, 2021, **275**: 130-065.
- [30] RANE N R, TAPASE S, KANOJIA A, et al. Molecular insights into plant-microbe interactions for sustainable remediation of contaminated environment [J]. *Bioresour.*

- Technol.*, 2022, **344**: 126-246.
- [31] 徐佰青, 李平平, 李仲龙, 等. 纳米材料在污染土壤修复中的应用研究进展[J]. 当代化工, 2020, **49**(5): 983-987; 992.
- [32] AL-MAMUN M, KADER S, ISLAM M, et al. Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO<sub>2</sub> photocatalysis in textile wastewater treatment: A review [J]. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2019, **7**(5): 103-248.
- [33] RAIZADA P, SUDHAIAK A, SINGH P. Photocatalytic water decontamination using graphene and ZnO coupled photocatalysts: A review [J]. *Mater. Sci. Energy Technol.*, 2019, **2**(3): 509-525.
- [34] LI Q, WANG D. Preparation of Ni loaded TiO<sub>2</sub> photocatalyst for photodegradation of phenanthrene in water and soil [J]. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2022, **17**(8): 220-815.
- [35] ZENG R, WANG J G, CUI J Y, et al. Photocatalytic degradation of pesticide residues with RE<sup>3+</sup>-doped nano-TiO<sub>2</sub> [J]. *J. Rare Earths*, 2010, **28**: 353-356.
- [36] LI Y, ZHAO H P, ZHU L. Remediation of soil contaminated with organic compounds by nanoscale zero-valent iron: A review [J]. *Sci. Total Environ.*, 2021, **760**: 143-413.
- [37] LU C, WAN J, CHEN X, et al. Removal of decabromodiphenyl ethane (DBDPE) by BC/nZVI in the soil: Kinetics, pathways and mechanisms [J]. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2022, **10**(1): 107-004.
- [38] ZHANG W, LU Y, SUN H, et al. Effects of multi-walled carbon nanotubes on pyrene adsorption and desorption in soils: The role of soil constituents [J]. *Chemosphere*, 2019, **221**: 203-211.
- [39] 雷灵林, 宋金秋. 土壤中重金属和多环芳烃复合污染修复方法研究[J]. 环境科学与管理, 2019, **44**(3): 104-107.
- [40] QIE H, REN M, YOU C, et al. High-efficiency control of pesticide and heavy metal combined pollution in paddy soil using biochar/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photoresponsive soil remediation agent [J]. *Chem. Eng. J.*, 2023, **452**: 139-579.
- [41] CHENG J, SUN Z, YU Y, et al. Effects of modified carbon black nanoparticles on plant-microbe remediation of petroleum and heavy metal co-contaminated soils [J]. *Int. J. Phytorem.*, 2019, **21**(7): 634-642.
- [42] 李琦, 王雅璇, 罗廷, 等. 利用生物炭负载微生物修复石油烃-镉复合污染土壤[J]. 环境工程学报, 2021, **15**(2): 677-687.
- [43] BARAGAÑO D, FORJÁN R, SIERRA C, et al. Nanomaterials for soil remediation: Pollutant immobilization and opportunities for hybrid technologies [J]. 2021, DOI: 10.1016/B978-0-12-820042-1.00026-2.
- [44] CHEN L, HAO H, ZHANG W, et al. Adsorption mechanism of copper ions in aqueous solution by chitosan-carboxymethyl starch composites [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2020, **137**(18): 48-636.
- [45] MANGLA D, SHARMA A, IKRAM S. Critical review on adsorptive removal of antibiotics: Present situation, challenges and future perspective [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2022, **425**: 127-946.
- [46] 陈子玲, 章梅, 史博文, 等. 碳基功能材料在土壤修复中的应用[J]. 能源环境保护, 2019, **33**(2): 1-4.
- [47] LI Q, CHEN X, ZHUANG J, et al. Decontaminating soil organic pollutants with manufactured nanoparticles [J]. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2016, **23**(12): 11-533-11-548.
- [48] 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, **36**(10): 1-929-1-937.
- [49] QIAN Y, QIN C, CHEN M, et al. Nanotechnology in soil remediation-applications vs. implications [J]. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2020, **201**: 110-815.
- [50] GUERRA F D, ATTIA M F, WHITEHEAD D C, et al. Nanotechnology for environmental remediation: Materials and applications [J]. *Molecules*, 2018, **23**(7): 1-760.
- [51] ZHANG T, LOWRY G V, CAPIRO N L, et al. In situ remediation of subsurface contamination: Opportunities and challenges for nanotechnology and advanced materials [J]. *Environ. Sci. Nano*, 2019, **6**(5): 1-283-1-302.
- [52] ACHARYA A D, KAUR S. Rapid reductive degradation of dye contaminated water by using a core-shell nano zerovalent iron (nZVI) [J]. *J. Indian Chem. Soc.*, 2022, **99**(8): 100-598.
- [53] LIANG W, WANG G, PENG C, et al. Recent advances of carbon-based nano zero valent iron for heavy metals remediation in soil and water: A critical review [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2022, **426**: 127-993.
- [54] LI Q, CHEN Z, WANG H, et al. Removal of organic compounds by nanoscale zero-valent iron and its composites [J]. *Sci. Total Environ.*, 2021, **792**: 148-546.
- [55] ZHANG R, ZHANG N, FANG Z. In situ remediation of hexavalent chromium contaminated soil by CMC-stabilized nanoscale zero-valent iron composited with biochar [J]. *Water Sci. Technol.*, 2018, **77**(6): 1-622-1-631.
- [56] ZHU Y, LIU X, HU Y, et al. Behavior, remediation effect and toxicity of nanomaterials in water environments [J]. *Environ. Res.*, 2019, **174**: 54-60.
- [57] 黄孝明, 陈瑶, 陈国力, 等. 无机物掺杂 TiO<sub>2</sub> 吸附剂用于水中污染物吸附研究进展 [J]. 化学试剂, 2023,



- 45(11)** :9-17.
- [ 58 ] WINAYU B N R, MAO W H, CHU H. Combination of rGO/S, N/TiO<sub>2</sub> for the enhancement of visible light-driven toluene photocatalytic degradation[ J ]. *Sustainable Environ. Res.*, 2022, **32(1)** :34.
- [ 59 ] SENEVIRATNE K L, MUNAWEERA I, PEIRIS S E, et al. Recent progress in visible-light active ( VLA ) TiO<sub>2</sub> nano-structures for enhanced photocatalytic activity ( PCA ) and antibacterial properties: A review[ J ]. *Iran. J. Catal.*, 2021, **11(3)** :217-245.
- [ 60 ] ZHANG L, WANG L, ZHANG P, et al. Facilitated transport of 2,2',5,5'-polychlorinated biphenyl and phenanthrene by fullerene nanoparticles through sandy soil columns [ J ]. *Environ. Sci. Technol.*, 2011, **45(4)** : 1 341-1 348.
- [ 61 ] QI Z, HOU L, ZHU D, et al. Enhanced transport of phenanthrene and 1-naphthol by colloidal graphene oxide nanoparticles in saturated soil[ J ]. *Environ. Sci. Technol.*, 2014, **48(17)** :10 136-10 144.
- [ 62 ] DITTA A, ARSHAD M. Applications and perspectives of using nanomaterials for sustainable plant nutrition[ J ]. *Nanotechnol. Rev.*, 2016, **5(2)** :209-229.
- [ 63 ] 王诗堃, 谢庆裕. 用纳米材料修复污染土壤[ J ]. *环境*, 2017, ( **4** ) :62-64.
- [ 64 ] LIU S, LI H, HAN C, et al. Cd inhibition and pH improvement via a nano-submicron mineral-based soil conditioner [ J ]. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2017, **24(5)** : 4 942-4 949.
- [ 65 ] GIL-DÍAZ M, ALONSO J, RODRÍGUEZ-VALDÉS E, et al. Comparing different commercial zero valent iron nanoparticles to immobilize As and Hg in brownfield soil[ J ]. *Sci. Total Environ.*, 2017, **584** :1 324-1 332.
- [ 66 ] MALLAMPATI S R, MITOMA Y, OKUDA T, et al. Total immobilization of soil heavy metals with nano-Fe/Ca/CaO dispersion mixtures[ J ]. *Environ. Chem. Lett.*, 2013, **11(2)** :119-125.