

https://doi.org/10.3799/dqkx.2018.425



# 纳米材料在土壤重金属污染修复中的应用

崔岩山<sup>1,2</sup>, 王鹏飞<sup>1,2</sup>, 琚宜文<sup>3\*</sup>

1. 中国科学院大学资源与环境学院, 北京 100049
2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085
3. 中国科学院大学地球与行星科学学院, 北京 100049

**摘要:** 重金属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。近年来, 纳米材料在土壤重金属污染修复中的应用也受到了越来越多的关注。综述了主要纳米材料及其改性材料修复土壤重金属的应用、纳米材料的组合技术应用以及影响纳米材料修复土壤重金属效果的主要因素, 提出了今后该领域应重点加强研发新的纳米材料, 同时提高其在土壤中的扩散能力, 研究从室内实验到田间实验的应用; 进一步深入探讨了纳米材料在土壤中的环境行为及相关机理等, 以期充分理解并进一步推动纳米材料在土壤重金属污染修复中的应用。

**关键词:** 土壤; 重金属; 纳米材料; 修复; 环境地质。

中图分类号: P69

文章编号: 1000-2383(2018)05-1737-09

收稿日期: 2017-11-11

## Progress of Applications of Nanomaterials in Soil Heavy Metal Remediation

Cui Yanshan<sup>1,2</sup>, Wang Pengfei<sup>1,2</sup>, Ju Yiwen<sup>3\*</sup>

1. College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
2. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China
3. College of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** Soil heavy metal contamination is one of the key environmental problems around the world and the application of nanomaterials in soil heavy metal remediation has gained increasing attention in recent years. In this paper, nanomaterial/modified nanomaterial application, application of nanotechnology combined with other soil remediation technologies and main factors affecting the nanomaterials application in soil heavy metal remediation are summarized. It is suggested that new nanomaterials should be developed which feature the enhanced diffusion in soil, and fast transformation from laboratory experiments to field applications. In addition, environmental behavior of the nanomaterials and their remediation mechanism should be explored. This paper will help to fully understand and further promote the application of nanomaterials in soil heavy metal remediation.

**Key words:** soil; heavy metal; nanomaterial; remediation; environmental geology.

## 0 引言

土壤重金属污染是一个世界范围的环境问题, 环境保护部和国土资源部发布的全国土壤污染状况

调查公报显示, 我国的土壤环境状况不容乐观, 部分地区土壤污染较重, 工矿业废弃地土壤环境问题比较突出。我国土壤总的点位超标率为 16.1%, 其中轻微、轻度、中度和重度污染点位比例分别为 11.2%、

基金项目: 国家自然科学基金项目(No.41571451)。

作者简介: 崔岩山(1972-), 男, 教授, 主要从事土壤污染修复技术及土壤、食物中污染物的人体健康风险。ORCID: 0000-0002-7805-1567。

E-mail: cuiyanshan@ucas.ac.cn

\* 通讯作者: 琚宜文, E-mail: juyw03@163.com

引用格式: 崔岩山, 王鹏飞, 琚宜文, 等, 2018. 纳米材料在土壤重金属污染修复中的应用. 地球科学, 43(5): 1737-1745.

2.3%、1.5%和 1.1%。无机污染物超标点位占全部超标点位的 82.8%。镉、汞、砷、铜、铅、铬、锌、镍 8 种无机污染物点位超标率分别为 7.0%、1.6%、2.7%、2.1%、1.5%、1.1%、0.9%、4.8%。土壤受到重金属污染后,不仅会影响农作物产量及其品质,并且重金属会通过食物链传递,进入到人体从而危害人体健康。因此,对重金属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(Lessen *et al.*, 2008; Wu *et al.*, 2010; Bolan *et al.*, 2014)。

土壤重金属污染的修复技术主要包括物理修复、化学修复、植物修复及生物(微生物)修复等几类主要修复技术(Lessen *et al.*, 2008; Bolan *et al.*, 2014)。在这些修复技术中,每一类修复技术又包含了很多具体的修复技术,这些技术对于土壤重金属的修复起到了非常重要的作用。同时,各种土壤重金属的修复技术也在不断研发与发展中。纳米材料在环境修复过程中,由于其具有粒径小、比表面积大、表面活性高及还原能力强等优点,起到了越来越重要的作用(Karn *et al.*, 2009; Mukherjee *et al.*, 2016; Ju *et al.*, 2017; Su, 2017)。在水体污染的修复中,有关纳米材料的应用研究报道及综述较多(Crane and Scott, 2012; Hua *et al.*, 2012; Tesh and Scott, 2014; Yu *et al.*, 2016; Zhao *et al.*, 2016)。近些年来,国内外研究者将纳米材料应用于土壤重金属污染修复的研究也逐渐发展。本文将综述应用于土壤重金属的主要纳米材料及其改性、纳米材料的组合技术在土壤重金属修复的应用以及影响纳米材料修复土壤重金属效果的主要因素,并进一步展望纳米材料在未来土壤重金属修复中的发展及值得关注的方面。

## 1 纳米及其改性材料的应用

### 1.1 纳米材料应用及效果评估

目前,应用于土壤重金属污染修复的主要纳米材料包括零价金属材料、碳质纳米材料、金属氧化物、纳米型矿物以及一些改性的纳米材料等(表 1)。纳米材料对土壤重金属污染修复的主要机理是基于其特有的粒径小、比表面积大、表面活性高等特点。通常,纳米材料与重金属的相互作用表现为非常复杂的物理化学过程,主要的相互作用机理是吸附、还原和氧化等过程(Braunschweig *et al.*, 2013; Zou *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2017)。对于纳米材料对土壤中重金属的修复效果评价,通常考核的指标包括

两类:一类是土壤性质指标,主要包括土壤 pH 值及土壤中重金属形态或某些提取态的变化等。如 Ghrair *et al.* (2010) 在 Cd 污染的沙质土壤中,施加沸石、纳米沸石、氧化铝纳米颗粒等,发现纳米沸石是降低 Cd 解吸效果最好的材料,比对照的解吸降低 8 倍。另一类就是纳米材料对重金属污染土壤中生长的植物的影响及植物体中重金属含量的变化指标。Jin *et al.* (2016) 通过盆栽实验,研究了纳米羟基磷灰石对黑麦草吸收 Pb 的影响,发现纳米羟基磷灰石处理的 Pb 污染土壤中,虽然黑麦草中 Pb 含量与不施加纳米羟基磷灰石相比,略有降低,但黑麦草生物量显著增加,从而导致添加纳米羟基磷灰石处理下,黑麦草对 Pb 的去除率显著增加。Shaheen *et al.* (2015) 利用纳米羟基磷灰石固定土壤中的 Ni 和 Zn,发现纳米羟基磷灰石显著降低土壤中水提态的 Ni 和 Zn 含量,同时降低油菜对 Ni 和 Zn 的吸收。

### 1.2 改性纳米材料及其应用

尽管一些纳米材料如纳米零价铁等具有较强的吸附性能和还原活性,对土壤中重金属的修复能起到较好的作用,但是一些纳米材料自身仍然有许多不足之处,如易团聚、易钝化、难回收等(Banerjee and Chen, 2007; Johnson *et al.*, 2013; Zou *et al.*, 2016)。为了抑制纳米颗粒的团聚效应,提高纳米材料的稳定性、反应活性和移动性,同时开发纳米材料的新功能,研究者往往对纳米材料进行改性来达到目的。纳米材料改性就是在纳米材料制备过程中,通过一定的方法引入特定的官能团或与某些具有特殊性质的物质进行结合等,从而赋予纳米材料新的特性,提高其对污染物的作用效果。纳米材料的改性方法通常主要包括包覆、负载、掺杂等(Lin *et al.*, 2010; Johnson *et al.*, 2013)。

包覆法是用无机或有机化合物对纳米粒子表面进行包覆,如氨基酸、螯合剂等。通过这些包覆材料的作用,在土壤重金属修复中,不仅增加了纳米材料的稳定性和分散均匀性,同时增加了对特定金属的识别、捕获和去除能力。包覆纳米材料作用于重金属的机理一般认为是吸附、化学反应或者沉积等(White *et al.*, 2009; van Koetsem *et al.*, 2016; Mu *et al.*, 2017)。Fan *et al.* (2016) 通过无机-有机和有机合成反应,制备了磁性、核-壳-二氧化硅纳米粒子,即表面亚氨基二乙酸螯合剂包覆核壳结构  $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$  纳米粒子。该纳米复合材料可螯合捕捉重金属,促进重金属洗脱,同时可以磁分离。该纳米材料可有效地去除污染土壤中 85% 的 Cd 和 72%

表 1 应用于土壤重金属污染修复的典型纳米材料  
Table 1 Typical nanomaterials for soil heavy metal remediation

纳米材料	目标金属	效果	文献
纳米型矿物			
纳米羟基磷灰石	Pb,Cu,Cd 等	CaCl <sub>2</sub> 提取态金属含量显著降低,黑麦草中重金属显著降低.	Wei <i>et al.</i> ,2016
纳米沸石	Cd	对 Cd 的吸附与对照相比,提高 12 倍.	Ghrai <i>et al.</i> ,2010
生物炭负载纳米羟基磷灰石	Pb	生物炭负载纳米羟基磷灰石效果好;芥蓝中 Pb 的含量显著降低,最高降低 87%.	Yang <i>et al.</i> ,2016a,2016b
介孔硅纳米材料	Cd	有效态 Cd 含量下降 63%~93%;水稻籽粒中 Cd 含量从 0.363 mg/kg 降到 0.020 7 mg/kg.	吴迎奔等,2016
纳米金属氧化物			
纳米针铁矿	U(VI)	纳米针铁矿对 U(VI)的吸附显著高于粘土矿物.	Jung <i>et al.</i> ,2016
纳米磁铁矿	As	对砷的吸附效果较好.	Michalkova <i>et al.</i> ,2016
纳米赤铁矿	As 等	适合沙质土壤中 As 的去除.	Shipley <i>et al.</i> ,2011
纳米 TiO <sub>2</sub>	Cr,Pb 等	促进残渣态和可氧化态 Cr 以及可氧化态和酸可交换态 Pb 释放.	张金洋等,2016
纳米 TiO <sub>2</sub>	Cd	抑制了土壤镉毒性,增加大豆对镉的累积,有利于植物修复.	Singh and Lee,2016
纳米金属 Ca/CaO	As,Cd,Cr 和 Pb	95%~99%的重金属被固定.	Mallampati <i>et al.</i> ,2014
零价金属材料			
纳米零价铁	As	砷的分级提取,降低土壤砷的生物有效性,减少大麦砷的吸收.	Gil-Díaz <i>et al.</i> ,2016
纳米零价铁	As,Hg	砷、汞的生物有效性显著降低,植物毒性显著降低.	Gil-Díaz <i>et al.</i> ,2017a
表面改性纳米铁	Cu	毒性淋溶提取试验 TCLP 判定,淋溶出的 Cu 减少.	陈喆等,2017
纳米硒	Hg	室内实验发现,39%~57%的 HgO 转化为 HgSe,降低了 Hg 的移动性.	Wang <i>et al.</i> ,2017b
纳米零价 Fe/Cu	Cr(VI)	Cr(VI) 的还原,还原效果较好.	Zhu <i>et al.</i> ,2016
纳米金属硫化物			
FeS	As	砂质土壤中砷的生物有效性显著降低.	张美一和潘颖,2009
羧甲基纤维素包覆 FeS	Cd,Cr,Cu 等	重金属的淋洗效果增加.	van Koetsem <i>et al.</i> ,2016
纳米炭			
纳米炭黑	Pb	促进了黑麦草吸收 Pb.	Liang <i>et al.</i> ,2017
改性纳米炭黑	Cu 和 Zn	重金属生物有效性降低;Cu 和 Zn 在黑麦草地上部积累量降低.	Cheng <i>et al.</i> ,2014

的 Pb,但对于残渣态的重金属去除效果差.羧甲基纤维素包覆纳米 FeS 施加到土壤中,水提态 Cd、Cr、Cu、Hg、Ni 和 Pb 等的含量是未添加纳米材料的 29 倍,显示了该材料可以增加土壤重金属的移动性(van Koetsem *et al.*,2016).

负载纳米材料是通过一定的物化方法将纳米材料分布在载体表面,尽可能地增加负载纳米材料的有效表面积.这样形成的负载纳米材料不仅可以保持纳米材料的固有特性,同时还可以改善疏水性,增强稳定性,防止团聚,强化电子转移,增强迁移性能等(Li *et al.*,2011;Tomasevic *et al.*,2014;Dai *et al.*,2016).负载纳米材料一般回收和重复使用性较好,一定程度上可以有效降低成本.常采用的载体有多孔材料,如生物炭、硅胶、粘土矿物等,还有采用有机物如聚四氟乙烯、聚丙烯酸、羧甲基纤维素等(Li *et al.*,2011;Qiu *et al.*,2012;Tomasevic *et al.*,2014;Dai *et al.*,2016;Su *et al.*,2016a,2016b).陈喆等(2017)以羧甲基纤维素-纳米零价铁修复高硫富铜土壤,发现羧甲基纤维素-纳米零价铁对高硫土

壤中的 Cu 具有极好的固定效果.同时纳米铁可促进厌氧微生物的活性,促进土壤中大量硫酸盐被还原,Cu 被 FeS、FeS<sub>2</sub> 吸附或直接生成硫化物沉淀,最终固定于土壤中.Su *et al.*(2016b)利用生物炭负载纳米零价铁材料原位修复铬污染土壤,通过沉降实验和土柱实验发现,生物炭负载纳米零价铁比单一纳米零价铁有更好的稳定性和流动性,对 Cr(VI) 和总 Cr 的固定效率达到 100% 和 93%.同时,盆栽实验表明,生物炭负载纳米零价铁材料可以减少 Cr 的植物毒性,有利于植物的生长.生物炭也可以负载其他的纳米材料,如生物炭负载纳米羟基磷灰石材料进行原位修复 Pb 污染土壤,土壤中 75% 的 Pb 被固定,修复后土壤中 Pb 的 67% 为残渣态.盆栽实验显示,添加生物炭负载纳米羟基磷灰石可以减少芥菜中 Pb 的含量(Yang *et al.*,2016b).

通过(纳米)材料的组合也可以提高土壤重金属的修复效果,主要是通过不同的单一的(纳米)材料发挥不同的作用,如提高土壤 pH 值,增加或提高吸附位点、增加纳米材料的稳定性等,从而最终提高组



合材料对土壤中重金属的修复效果(Li *et al.*, 2012; Luo *et al.*, 2013). Wang *et al.* (2017a) 利用纳米复合材料(主要包括无水碳酸钠、凹凸棒石、生物炭、硅质体等)修复酸性土壤中的铬污染,发现该纳米材料能有效提高土壤 pH,降低铬的移动性,从而显著降低玉米对铬的吸收.韩莎莎等(2014)通过土柱淋溶模拟实验研究了  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  等复合纳米材料对土壤溶液中  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的吸持与固化特征.结果发现,在含 6% 复合纳米材料土柱中,其吸持固化土壤溶液中  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  分别为 82%、92%、76%、91% 和 88%.

此外,还有一些研究对纳米材料的表面进行改性,如陈喆等(2017)将表面改性的纳米炭黑施加到 Cu 和 Zn 污染的土壤中,发现土壤中可交换态和碳酸盐结合态 Cu 和 Zn 含量低于不添加的.同时, Cu 和 Zn 在黑麦草地上部的积累和土壤中 DTPA 提取态 Cu 和 Zn 含量显著下降.纳米材料除了用在土壤固定上,也有研究利用纳米铁去除土壤淋洗液中的重金属(付彧等, 2012).还有一些研究利用纳米材料和其他化合物组合淋洗土壤中的重金属.如 Wang *et al.* (2014) 对比研究了纳米零价铁、柠檬酸、苹果酸以及它们的相互组合淋洗污染土壤重金属,发现纳米零价铁与柠檬酸或苹果酸的组合对铅的淋洗去除效果要好于它们单一的效果.

## 2 纳米材料的组合技术

在土壤重金属污染的修复中,往往单一的修复技术难以达到最佳的修复效果.因此,研究者开发了多种组合技术对土壤中重金属进行修复,以便达到最佳的修复效果(Lima *et al.*, 2017).纳米材料在修复土壤重金属污染过程中,除了单一使用外,也和其他土壤修复技术联合使用.其中,最典型的就是纳米材料和电动修复技术的组合以及纳米材料和植物修复技术的组合等.

### 2.1 纳米材料和电动修复技术的组合

在这一组合技术中,纳米材料可以吸附土壤重金属离子,通过电泳增强纳米材料的运输潜力,从而发挥二者技术的优点,达到提高修复土壤重金属污染的效果(Lima *et al.*, 2017).有研究报道发现,在粗、中颗粒土壤中,电动过程可以促进纳米铁的扩散迁移(Chowdhury *et al.*, 2012).进一步研究发现,在粘性土壤中电动过程的电渗析作用也可以增加纳米铁的扩散迁移(Gomes *et al.*, 2013).Shariatmada-

ri *et al.* (2009) 利用电动修复和可渗透反应墙组合技术(permeable reactive barrier, 反应墙中主要的材料为纳米零价铁)修复 Cr 污染土壤,结果表明该组合技术对土壤中 Cr(VI) 的还原达到 88%,对总 Cr 的去除达到 19%.

### 2.2 纳米材料和植物修复技术的组合

在这一组合修复技术中,纳米材料可以通过降低重金属对植物的毒性,提高植物吸收重金属的能力.Singh and Lee(2016)发现纳米  $\text{TiO}_2$  添加到土壤中,可以促进大豆对 Cd 的吸收,主要的原因是纳米  $\text{TiO}_2$  粒子可以进入大豆植物组织的叶绿体,然后与光系统 II 的反应中心结合,从而提高电子传输和叶绿体光适应能力,从而使得大豆吸收 Cd 增加,以上被认为是一种提高植物修复的途径.此外,在纳米材料和植物修复组合技术中,不同的纳米材料、不同的施加时间等同样会影响到组合技术的修复效果,如 Liang *et al.* (2017) 研究了将纳米羟基磷灰石和纳米炭黑施加到 Pb 污染土壤中,黑麦草虽然在开始的一个月吸收 Pb 量减少,但随后的几个月迅速增加,显著高于不添加纳米材料的处理方式,同时生物量也显著提高.两种纳米材料显著提高了黑麦草对铅的吸收,并且纳米羟基磷灰石的效果好于纳米炭黑.同一纳米材料对不同的重金属表现出不同的效果,如王发园等(2014)添加纳米羟基磷灰石到 Pb、Cd 污染土壤中,发现纳米羟基磷灰石可以降低土壤中 Pb、Cd 的有效性,增加烟草叶中 Cd 的吸收量.

## 3 纳米材料应用的主要影响因素

纳米材料应用于土壤重金属修复的过程中,受到许多因素的影响.这些因素主要包括土壤理化因素、土壤中不同的重金属和纳米材料自身等方面.

### 3.1 土壤理化因素方面

土壤中重金属的生物有效性受土壤中许多因素的影响,如土壤有机质、铁铝氧化物、粘粒含量、CEC、土壤 pH 值等(Eggleton and Thomas, 2004; Kim *et al.*, 2015).纳米材料施加到土壤中后,会对土壤的一些理化性质产生影响.同时土壤中有有机质、铁铝氧化物等也会与纳米材料相互作用,从而影响纳米材料对土壤中重金属的作用效果(Vitkova *et al.*, 2015).土壤 pH 值是反映土壤中重金属生物有效性的敏感指标之一,许多纳米材料添加到土壤中后,都会使得土壤 pH 值发生改变(Vitkova *et al.*, 2017).有些纳米材料添加到土壤中,可以提高土

壤的 pH 值,从而降低重金属的生物有效性.Liu *et al.*(2017)通过田间试验,在土壤中施加纳米亚微米矿物基土壤改良剂,能够将土壤 pH 从 5.90 提高到 6.07,从而降低了水稻对 Cd 的吸收.但也有研究发现,添加纳米材料可以降低土壤 pH,如添加改性纳米炭黑到 Cu 和 Zn 污染土壤中,土壤 pH 会降低 0.5~1.0 个单位,但重金属的有效性也会显著降低.(王汉卫等,2009).也有研究通过纳米材料降低土壤 pH,改变重金属形态,降低其毒性,如在修复 Cr 污染土壤中,添加纳米铁/铜,降低 pH 值,增加 Cr(VI)的还原(Zhu *et al.*,2016).土壤原有的 pH 有时也会对重金属生物有效性产生影响,如 Gil-Díaz *et al.*(2017b)在碱性和酸性 2 种土壤中添加 As、Cd、Cr、Pb 和 Zn 等重金属形成单一和复合污染土壤,施加纳米铁后,发现纳米铁在 2 种土壤中都可以降低重金属的有效性,但不同重金属在不同酸碱条件土壤中表现出差异.如添加纳米铁可导致碱性土壤中 As 的生物有效性更低,而 Cr 的生物有效性在酸性土壤中则更低.Gil-Díaz *et al.*(2017a)另一研究发现,纳米铁的施加不影响土壤 pH,但使土壤砷和汞的生物有效性显著降低.土壤 pH 与纳米材料施加之间的相互影响产生不同的效果,表明了有些纳米材料降低重金属的有效性并不是仅仅通过影响土壤 pH 这一机理实现的.此外,土壤的氧化还原条件也会影响纳米材料的作用效果,一般情况下,氧化条件有利于纳米材料(如纳米铁)对重金属污染物的吸附并和重金属元素形成共沉淀,同时,这一条件也受到其他因素的影响,如土壤纳米材料施加量、土壤类型、暴露时间等(Fajardo *et al.*,2015; Gil-Díaz *et al.*,2017a).

### 3.2 土壤中不同重金属方面

纳米材料对不同重金属的去除或固定效果通常表现出一定的差异,同时各重金属也相互影响纳米材料的效果.王汉卫等(2009)利用改性纳米炭黑降低土壤中有效态 Cu 和 Zn 的研究发现,改性纳米炭黑降低土壤有效态 Cu 的效果远好于有效态 Zn 的效果.Gil-Díaz *et al.*(2017a)研究也发现,纳米铁的施加对土壤砷和汞的生物有效性降低有差异.重金属复合污染土壤中,重金属之间会相互影响,从而导致重金属的有效性降低(Gil-Díaz *et al.*,2017b).

### 3.3 纳米材料自身影响方面

一些纳米材料易团聚和被氧化,除了前述的改性增强土壤重金属修复效果外,不同的纳米材料对土壤中重金属的修复效果也有差异.Mallampati

*et al.*(2013)对日本的 As、Cd、Pb 和 Cr 复合污染的土壤施加纳米-Fe/CaO、纳米-Fe/Ca/CaO 和纳米-Fe/Ca/CaO/PO<sub>4</sub> 发现,这些纳米材料可以固定土壤中 95%~99% 的重金属,但不同的纳米材料表现出的效果有差异,纳米-Fe/Ca/CaO 可以将土壤中重金属的淋洗浓度降低到日本的标准限值(As、Cd 和 Pb 为 0.01 mg/L;Cr 为 0.05 mg/L).纳米材料不同的施加量也会导致土壤中重金属的修复效果有差异,通常,随着纳米材料施加量的增加,对土壤重金属的修复效果会越来越好,而纳米材料在大规模农田或场地重金属修复应用中,也要考虑其他方面,如性价比、对土壤生物的影响等(Zhu *et al.*,2016).此外,纳米材料的添加时间的长短也会对土壤中重金属的修复效果产生影响,通常随着添加时间的增加,纳米材料对土壤中重金属的作用效果会越好(Liang *et al.*,2017).

## 4 研究展望

纳米材料在土壤重金属修复中,目前已经取得了相对较多的进展,且纳米材料也表现出了较好的修复效果,未来该领域应继续加强如下方面的研究.

(1)进一步研发新的纳米材料和其改性材料,提高其对土壤中重金属的修复能力,同时应关注纳米材料的稳定性及生产成本的问题.

(2)提高纳米材料在土壤中的传输和扩散能力.与纳米材料修复水体重金属污染等相比,纳米材料在土壤中的迁移和扩散受到更多因素的影响.应探索通过一些改性等手段,使得纳米材料在土壤中得到更好的传输与扩散,达到更好的土壤重金属修复效果.

(3)当前大多数纳米材料应用于土壤重金属修复的研究仅仅停留在探索修复效率和土壤环境中的作用效果,而对于纳米材料在修复过程中的机理研究相对缺乏.

(4)纳米材料在土壤中的环境行为及其对土壤微生物、植物等的影响.近年来,已有研究者开始关注纳米材料对高等植物、土壤微生物的生物毒性以及对含有纳米材料的土壤溶液及土壤渗滤液危害的风险评估.但这些研究仍然不够完善,特别是这些方面的长期监测与评估.

(5)目前大部分的纳米材料修复土壤重金属的研究都是室内研究,开发的技术缺乏田间或场地修复的验证.室内实验的结果如何推广应用到田间或

场地的重金属修复,是未来需要进一步加强研究的方向。

致谢:感谢匿名审稿专家提出的宝贵修改建议和意见!

## References

- Banerjee, S.S., Chen, D.H., 2007. Fast Removal of Copper Ions by Gum Arabic Modified Magnetic Nano-Adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 147 (3): 792–799. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.079>
- Bolan, N., Kunhikrishnan, A., Thangarajan, R., et al., 2014. Remediation of Heavy Metal(Loid)s Contaminated Soils—To Mobilize or to Immobilize? *Journal of Hazardous Materials*, 266: 141–166. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.018>
- Braunschweig, J., Bosch, J., Meckenstock, R.U., 2013. Iron Oxide Nanoparticles in Geomicrobiology: From Biogeochemistry to Bioremediation. *New Biotechnology*, 30 (6): 793–802. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2013.03.008>
- Chen, Z., Fang, L.S., Tan, Y.Y., et al., 2017. Immobilization of Cu in High Sulfate Mine Soil Using Stabilized Nanoscale Zero-Valent Iron. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 37 (11): 4336–4343 (in Chinese with English abstract).
- Cheng, J. M., Liu, Y. Z., Wang, H. W., 2014. Effects of Surface-Modified Nano-Scale Carbon Black on Cu and Zn Fractionations in Contaminated Soil. *International Journal of Phytoremediation*, 16(1): 86–94. <https://doi.org/10.1080/15226514.2012.759530>
- Chowdhury, I., Cwiertny, D. M., Walker, S. L., 2012. Combined Factors Influencing the Aggregation and Deposition of Nano-TiO<sub>2</sub> in the Presence of Humic Acid and Bacteria. *Environmental Science & Technology*, 46: 6968–6976. <https://doi.org/10.1021/es2034747>
- Crane, R.A., Scott, T.B., 2012. Nanoscale Zero-Valent Iron: Future Prospects for an Emerging Water Treatment Technology. *Journal of Hazardous Materials*, 211: 112–125. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.073>
- Dai, Y., Hu, Y.C., Jiang, B.J., et al., 2016. Carbothermal Synthesis of Ordered Mesoporous Carbon-Supported Nano Zero-Valent Iron with Enhanced Stability and Activity for Hexavalent Chromium Reduction. *Journal of Hazardous Materials*, 309: 249–258. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.04.013>
- Eggleton, J., Thomas, K. V., 2004. A Review of Factors Affecting the Release and Bioavailability of Contaminants during Sediment Disturbance Events. *Environment International*, 30(7): 973–980. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.03.001>
- Fajardo, C., Gil-Díaz, M., Costa, G., et al., 2015. Residual Impact of Aged nZVI on Heavy Metal-Polluted Soils. *The Science of the Total Environment*, 535: 79–84. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.067>
- Fan, L.R., Song, J.Q., Bai, W.B., et al., 2016. Chelating Capture and Magnetic Removal of Non-Magnetic Heavy Metal Substances from Soil. *Scientific Reports*, 6: 1–9. <https://doi.org/10.1038/srep21027>
- Fu, Y., Zhao, N., Fu, J., et al., 2012. Removal of Lead from Soil Leachate Leached with HCl by Nanoscale Zero-Valent Iron Particles. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 6 (4): 1393–1397 (in Chinese with English abstract).
- Ghrais, A.M., Ingwersen, J., Streck, T., 2010. Immobilization of Heavy Metals in Soils Amended by Nanoparticulate Zeolitic Tuff; Sorption-Desorption of Cadmium. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 173 (6): 852–860. <https://doi.org/10.1002/jpln.200900053>
- Gil-Díaz, M., Alonso, J., Rodríguez-Valdes, E., et al., 2017a. Comparing Different Commercial Zero Valent Iron Nanoparticles to Immobilize as and Hg in Brownfield Soil. *The Science of the Total Environment*, 584: 1324–1332. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.011>
- Gil-Díaz, M., Pinilla, P., Alonso, J., 2017b. Viability of a Nanoremediation Process in Single or Multi-Metal (Loid) Contaminated Soils. *Journal of Hazardous Materials*, 321: 812–819. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.09.071>
- Gil-Díaz, M., Díez-Pascual, S., Gonzalez, A., et al., 2016. A Nanoremediation Strategy for the Recovery of an As-Polluted Soil. *Chemosphere*, 149: 137–145. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.106>
- Gomes, H.I., Dias-Ferreira, C., Ribeiro, A.B., 2013. Enhanced Transport and Transformation of Zerovalent Nanoiron in Clay Using Direct Electric Current. *Water, Air, & Soil Pollution*, 224 (12): 1–12. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1710-2>
- Han, S.S., Liu, J., Zhao, Y., et al., 2014. Simulation Study on Sorption and Fixation of Composite Nanomaterial to Heavy Metal Ions in Soil. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 8 (5): 2104–2109 (in Chinese with English abstract).
- Hua, M., Zhang, S.J., Pan, B.C., et al., 2012. Heavy Metal Removal from Water/Wastewater by Nanosized Metal Oxides; A Review. *Journal of Hazardous Materials*, 211: 317–331. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.016>
- Jin, Y., Liu, W., Li, X.L., et al., 2016. Nano-Hydroxyapatite

- Immobilized Lead and Enhanced Plant Growth of Ryegrass in a Contaminated Soil, *Ecological Engineering*, 95: 25 – 29. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.06.071>
- Johnson, R. L., Nurmi, J. T., Johnson, G. S. O., et al., 2013. Field-Scale Transport and Transformation of Carboxymethylcellulose-Stabilized Nano Zero-Valent Iron. *Environmental Science & Technology*, 47 (3): 1573–1580. <https://doi.org/10.1021/es304564q>
- Ju, Y., Huang, C., Sun, Y., et al., 2017. Nanogeosciences: Research History, Current Status, and Development Trends. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, 17: 5930 – 5965. <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.14436>
- Jung, H.B., Xu, H.F., Konishi, H., et al., 2016. Role of Nano-Goethite in Controlling U(VI) Sorption-Desorption in Subsurface Soil. *Journal of Geochemical Exploration*, 169(2016): 80 – 88. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.07.014>
- Karn, B., Kuiken, T., Otto, M., et al., 2009. Nanotechnology and In Situ Remediation: A Review of the Benefits and Potential Risks. *Environmental Health Perspectives*, 117 (12): 1823–1831. <https://doi.org/10.1289/ehp.0900793>
- 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 (6): 1041 – 1061. <https://doi.org/10.1007/s10653-015-9695-y>
- Lessen, D., Luo, C. L., Li, X. D., 2008. The Use of Chelating Agents in the Remediation of Metal-Contaminated Soils: A Review. *Environmental Pollution*, 153: 3 – 13. [doi:10.1016/j.envpol.2007.11.015](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.11.015)
- Li, Y. C., Jin, Z. H., Li, T. L., et al., 2011. Removal of Hexavalent Chromium in Soil and Groundwater by Supported Nano Zero-Valent Iron on Silica Fume. *Water Science and Technology*, 63(12): 2781 – 2787. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.454>
- Li, Y. C., Jin, Z. H., Li, T. L., et al., 2012. One-Step Synthesis and Characterization of Core-Shell Fe@SiO<sub>2</sub> Nanocomposite for Cr(VI) Reduction. *The Science of the Total Environment*, 421: 260 – 266. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.01.010>
- Liang, S. X., Jin, Y., Liu, W., et al., 2017. Feasibility of Pb Phytoextraction Using Nano-Materials Assisted Ryegrass: Results of a One-Year Field-Scale Experiment. *Journal of Environmental Management*, 190: 170 – 175. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.064>
- Lima, A. T., Hofmann, A., Reynolds, D., 2017. Environmental Electrokinetics for a Sustainable Subsurface. *Chemosphere*, 181: 122 – 133. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.143>
- Lin, Y. H., Tseng, H. H., Wey, M. Y., et al., 2010. Characteristics of Two Types of Stabilized Nano Zero-Valent Iron and Transport in Porous Media. *Science of the Total Environment*, 408 (10): 2260 – 2267. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.01.039>
- Liu, S., Li, H., Han, C., et al., 2017. Cd Inhibition and pH Improvement via a Nano-Submicron Mineral-Based Soil Conditioner. *Environmental Science and Pollution Research*, 24 (5): 4942 – 4949. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8249-x>
- Luo, C., Tian, Z., Yang, B., et al., 2013. Manganese Dioxide/Iron Oxide/Acid Oxidized Multi-Walled Carbon Nanotube Magnetic Nanocomposite for Enhanced Hexavalent Chromium Removal. *Chemical Engineering Journal*, 234: 256 – 265. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.084>
- 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 (2): 119 – 125. <https://doi.org/10.1007/s10311-012-0384-0>
- Mallampati, S. R., Mitoma, Y., Okuda, T., et al., 2014. Simultaneous Decontamination of Cross-Polluted Soils with Heavy Metals and PCBs Using a Nano-Metallic Ca/CaO Dispersion Mixture. *Environmental Science and Pollution Research*, 21 (15): 9270 – 9277. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2830-y>
- Michalkova, Z., Komarek, M., Veselska, V., 2016. Selected Fe and Mn (Nano) Oxides as Perspective Amendments for the Stabilization of As in Contaminated Soils. *Environmental Science and Pollution Research*, 23 (11): 10841 – 10854. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6200-9>
- Mu, Y., Jia, F. L., Ai, Z. H., et al., 2017. Iron Oxide Shell Mediated Environmental Remediation Properties of Nano Zero-Valent Iron. *Environmental Science Nano*, 4 (1): 27–45. <https://doi.org/10.1039/c6en00398b>
- Mukherjee, R., Kumar, R., Sinha, A., et al., 2016. A Review on Synthesis, Characterization, and Applications of Nano Zero Valent Iron (nZVI) for Environmental Remediation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 46: 443 – 466. <https://doi.org/10.1080/10643389.2015.1103832>
- Qiu, H., Zhang, S. J., Pan, B. C., et al., 2012. Effect of Sulfate on Cu(II) Sorption to Polymer-Supported Nano-Iron Oxides: Behavior and XPS Study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 366(1): 37–43. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.09.070>



- Shaheen, S.M., Rinklebe, J., Selim, M.H., et al., 2015. Impact of Various Amendments on Immobilization and Phytoavailability of Nickel and Zinc in a Contaminated Floodplain Soil. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12: 2765 – 2776. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0713-x>
- Shariatmadari, N., Weng, C.H., Daryaei, H., 2009. Enhancement of Hexavalent Chromium [Cr(VI)] Remediation from Clayey Soils by Electrokinetics Coupled with a Nano-Sized Zero-Valent Iron Barrier. *Environmental Engineering Science*, 26(6): 1071 – 1079. <https://doi.org/10.1089/ees.2008.0257>
- Shipley, H.J., Engates, K.E., Guettner, A.M., 2011. Study of Iron Oxide Nanoparticles in Soil for Remediation of Arsenic. *Journal of Nanoparticle Research*, 13(6): 2387 – 2397. <https://doi.org/10.1007/s11051-010-9999-x>
- Singh, J., Lee, B.K., 2016. Influence of Nano-TiO<sub>2</sub> Particles on the Bioaccumulation of Cd in Soybean Plants (Glycine Max): A Possible Mechanism for the Removal of Cd from the Contaminated Soil. *Journal of Environmental Management*, 170: 88 – 96. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.01.015>
- Su, C.M., 2017. Environmental Implications and Applications of Engineered Nanoscale Magnetite and Its Hybrid Nanocomposites: A Review of Recent Literature. *Journal of Hazardous Materials*, 322: 48 – 84. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.06.060>
- Su, H.J., Fang, Z.Q., Tsang, P.E., et al., 2016a. Remediation of Hexavalent Chromium Contaminated Soil by Biochar-Supported Zero-Valent Iron Nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 318: 533 – 540. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.07.039>
- Su, H.J., Fang, Z.Q., Tsang, P.E., et al., 2016b. Stabilisation of Nanoscale Zero-Valent Iron with Biochar for Enhanced Transport and In-Situ Remediation of Hexavalent Chromium in Soil. *Environmental Pollution*, 214: 94 – 100. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.03.072>
- Tesh, S.J., Scott, T.B., 2014. Nano-Composites for Water Remediation: A Review. *Advanced Materials*, 26: 6056 – 6068. <https://doi.org/10.1002/adma.201401376>
- Tomasevic, D.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: 2548. <https://doi.org/10.1007/s11051-014-2548-2>
- van Koetsem, F., van Havere, L., du Laing, G., 2016. Impact of Carboxymethyl Cellulose Coating on Iron Sulphide Nanoparticles Stability, Transport, and Mobilization Potential of Trace Metals Present in Soils and Sediment. *Journal of Environmental Management*, 168: 210 – 218. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.10.047>
- Vitkova, M., Komarek, M., Tejnecky, V., et al., 2015. Interactions of Nano-Oxides with Low-Molecular-Weight Organic Acids in a Contaminated Soil. *Journal of Hazardous Materials*, 293: 7 – 14. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.03.033>
- Vitkova, M., Rakosova, S., Michalkova, Z., et al., 2017. Metal (Loid)s Behaviour in Soils Amended with Nano Zero-Valent Iron as a Function of pH and Time. *Journal of Environmental Management*, 186: 268 – 276. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.003>
- Wang, D.F., Guo, W., Zhang, G.L., et al., 2017a. Remediation of Cr(VI)-Contaminated Acid Soil Using a Nanocomposite. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(3): 2246 – 2254. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02569>
- Wang, X., Zhang, D., Pan, X., et al., 2017b. Aerobic and Anaerobic Biosynthesis of Nano-Selenium for Remediation of Mercury Contaminated Soil. *Chemosphere*, 170: 266 – 273. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.020>
- Wang, F.Y., Wang, L., Wang, X.G., et al., 2014. Role of Immobilization Amendments in Phytoremediation of Pb-Cd-Contaminated Soil Using Tobacco Plants. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 8(2): 789 – 794. (in Chinese with English abstract).
- Wang, G.Y., Zhang, S.R., Xu, X.X., et al., 2014. Efficiency of Nanoscale Zero-Valent Iron on the Enhanced Low Molecular Weight Organic Acid Removal Pb from Contaminated Soil. *Chemosphere*, 117: 617 – 624. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.081>
- Wang, H.W., Wang, Y.J., Chen, J.H., et al., 2009. Application of Modified Nano-Particle Black Carbon for the Remediation of Soil Heavy Metal Pollution. *China Environmental Science*, 29(4): 431 – 436. (in Chinese with English abstract).
- Wei, L., Wang, S.T., Zuo, Q.Q., et al., 2016. Nano-Hydroxyapatite Alleviates the Detrimental Effects of Heavy Metals on Plant Growth and Soil Microbes in E-Waste-Contaminated Soil. *Environmental Science Processes & Impacts*, 18(6): 760 – 767. <https://doi.org/10.1039/c6em00121a>
- White, B.R., Stackhouse, B.T., Holcombe, J.A., 2009. Magnetic Gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles Coated with Poly-L-Cysteine for Chelation of As(III), Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II). *Journal of Hazardous Materials*, 161(2–3): 848 – 853. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.105>



- Wu, G., Kang, H. B., Zhang, X. Y., et al., 2010. A Critical Review on the Bio-Removal of Hazardous Heavy Metals from Contaminated Soils: Issues, Progress, Eco-Environmental Concerns and Opportunities. *Journal of Hazardous Materials*, 174: 1 – 8. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.113>
- Wu, Y. B., Liu, J. B., He, Y. L., et al., 2016. Effect of Mesoporous Silica Nanoparticles on Cd Accumulation in Rice. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, (2): 145 – 148 (in Chinese with English abstract).
- Yang, Z. M., Fang, Z. Q., Tsang, P. E., et al., 2016a. In Situ Remediation and Phytotoxicity Assessment of Lead-Contaminated Soil by Biochar-Supported *n*HAP. *Journal of Environmental Management*, 182: 247 – 251. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.079>
- Yang, Z. M., Fang, Z. Q., Zheng, L. C., et al., 2016b. Remediation of Lead Contaminated Soil by Biochar-Supported Nano-Hydroxyapatite. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 132: 224 – 230. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.06.008>
- Yu, M., Wang, Y., Kong, S., et al., 2016. Adsorption Kinetic Properties of As(III) on Synthetic Nano Fe-Mn Binary Oxides. *Journal of Earth Science*, 27 (4): 699 – 706. <https://doi.org/10.1007/s12583-016-0714-4>
- Zhang, J. Y., Wang, D. Y., Liang, L., et al., 2016. Effect of Nano-TiO<sub>2</sub> on Release and Speciation Changes of Heavy Metals in Soil. *Environmental Science*, 37 (5): 1946 – 1952 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, M. Y., Pan, G., 2009. Immobilization of Arsenic in Soils by Stabilized Nanoscale Zero-Valent Iron, Iron Sulfide (FeS), and Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) Particles. *Chinese Science Bulletin*, 54(23): 3637 – 3644 (in Chinese).
- Zhang, Y. X., Li, H., Gong, L. B., et al., 2017. Nano-Sized Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Facilitate Anaerobic Transformation of Hexavalent Chromium in Soil-Water Systems. *Journal of Environmental Sciences*, 57: 329 – 337.
- Zhao, X., Liu, W., Cai, Z. Q., et al., 2016. An Overview of Preparation and Applications of Stabilized Zero-Valent Iron Nanoparticles for Soil and Groundwater Remediation. *Water Research*, 100: 245 – 266. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.019>
- Zhu, F., Li, L. W., Ma, S. Y., et al., 2016. Effect Factors, Kinetics and Thermodynamics of Remediation in the Chromium Contaminated Soils by Nanoscale Zero Valent Fe/Cu Bimetallic Particles. *Chemical Engineering Journal*, 302: 663 – 669. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.072>
- Zou, Y. D., Wang, X. X., Khan, A., et al., 2016. Environmental Remediation and Application of Nanoscale Zero-Valent Iron and Its Composites for the Removal of Heavy Metal Ions: A Review. *Environmental Science & Technology*, 50(14): 7290 – 7304. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01897>

### 附中文参考文献

- 陈喆, 房丽莎, 谭韵盈, 等, 2017. CMC-*n*ZVI 对高硫矿山土壤中铜的固定效果及机理. *环境科学学报*, 37 (11): 4336 – 4343.
- 付彧, 赵娜, 付瑾, 等, 2012. 纳米零价铁颗粒去除污染土壤 HCl 浸提液中的 Pb. *环境工程学报*, 6(4): 1393 – 1397.
- 韩莎莎, 柳婧, 赵焯, 等, 2014. 复合纳米材料对土壤重金属离子吸持固化的模拟研究. *环境工程学报*, 8 (5): 2104 – 2109.
- 王发园, 王玲, 王旭刚, 等, 2014. 钝化剂在烟草植物修复铅镉污染土壤中的作用. *环境工程学报*, 8(2): 789 – 794.
- 王汉卫, 王玉军, 陈杰华, 等, 2009. 改性纳米炭黑用于重金属污染土壤改良的研究. *中国环境科学*, 29 (4): 431 – 436.
- 吴迎奔, 刘剑波, 贺月林, 等, 2016. 介孔硅纳米颗粒对水稻镉吸收的影响. *中国土壤与肥料*, (2): 145 – 148.
- 张金洋, 王定勇, 梁丽, 等, 2016. 纳米 TiO<sub>2</sub> 对土壤重金属释放及形态变化的影响. *环境科学*, 37(5): 1946 – 1952.
- 张美一, 潘纲, 2009. 稳定化的零价 Fe, FeS, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒在土壤中的固砷作用机理. *科学通报*, 54 (23): 3637 – 3644.