

纳米材料在污染土壤修复及污水净化中应用前景探讨*

王 萌¹ 陈世宝^{1**} 李 娜^{1,2} 马义兵¹

(1. 农业部植物营养与养分循环重点实验室 中国农业科学院农业资源与农业区划研究所 北京 100081;

2. 河北农业大学 保定 071001)

摘 要 近年来,寻求环境友好型的污染土壤与污水净化高效修复剂成为国内外环境科学研究新的热点。随着环境分子科学的快速发展,纳米材料在污染环境修复研究中的应用越来越受到重视,纳米颗粒由于具有巨大的比表面积和微界面特征,可以强化多种界面反应,如对重金属离子及有机污染物的表面吸附、专性吸附及增强的氧化-还原反应等,在重金属及有机污染物等污染土壤及污水治理中有望发挥重要作用。本文综述了目前国内外利用纳米材料进行污染土壤修复及污水净化的应用研究进展,并展望了该研究领域的不足及研究前景,以期为该研究领域的进一步深入拓展新的思路。

关键词 纳米材料 污染土壤 污水 重金属 有机污染物 修复

中图分类号: X505 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-3990(2010)02-0434-06

A review on the development and application of nano-scale amendment in remediating polluted soils and waters

WANG Meng¹, CHEN Shi-Bao¹, LI Na^{1,2}, MA Yi-Bing¹

(1. Key Laboratory of Plant Nutrition and Nutrient Cycling, Ministry of Agriculture; Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China;

2. Hebei Agricultural University, Baoding 071001, China)

Abstract Development of high-efficient and environment-friendly amendments and their potential application in remediating polluted soils and waters have received a considerable attention in the last decade. With the fast development of environmental molecular material science and engineering, the application of nano-scale materials in remediating polluted soils and waters has gained even more attention in recent times. The unique characteristics of enhanced huge planar surfaces of nano-particles are expected to enable and increase interface reactions. Such reactions include surface and specific adsorption of heavy metallic ions and organic pollutants by adsorbents, strengthened oxidation-reduction reactions on planar surfaces, etc. It is predicted that nano-scale amendments will increasingly be important in remediating polluted soils and waters. This review therefore highlights current research on application of nano-scale amendments on remediation of polluted soils and waters. Various perspectives of nano-particles with regard to environmental cleaning and potential environmental and health impacts associated with the nano-particle application are also presented. The work thus provides vital information for the future development of this field of science.

Key words Nano-scale amendment, Polluted soil, Polluted water, Heavy metal, Organic pollutant, Remediation

(Received Dec. 21, 2009; accepted Jan. 17, 2010)

近年来,随着环境分子科学的快速发展,纳米材料在污染环境修复研究中越来越受到重视并成为新的研究热点。纳米材料是指三维空间尺度至少有一维处于纳米量级(1~100 nm)的材料,它是由尺寸介于原子、分子和宏观体系之间的纳米颗粒所组成

的新一代材料。当颗粒尺寸处于纳米量级时,量子效应开始影响到物质的性能和结构,而表现出特殊的理化性质如小尺寸效应、界面(表面)效应、量子尺寸效应以及量子隧道效应等^[1-2]。纳米材料的特殊理化性质取决于其颗粒大小(比表面积和分布)、化学构

* 国家高技术研究发展计划(863 计划)项目(2008AA10Z404, 2006AA06Z360)及农业部公益性行业科研专项(20083034)资助

** 通讯作者: 陈世宝(1971~), 男, 博士, 副研究员, 主要从事重金属污染与防治方面研究。E-mail: sbchen@caas.ac.cn

王萌(1987~), 女, 硕士研究生, 研究方向为重金属污染与防治。E-mail: wangmeng19880204@163.com

收稿日期: 2009-12-21 接受日期: 2010-01-17

成(纯度)^[3], 因此, 纳米材料在物理性能如磁、光、电、热等方面与普通材料有很大不同, 具有吸附、催化、辐射、吸收等新特性。纳米颗粒由于其大量的微界面及微孔性, 可以强化各种界面反应, 如对重金属的表面及专性吸附反应等, 在重金属污染土壤治理及污水净化中将发挥显著作用。目前纳米技术在环境污染控制的应用研究主要集中在纳米新材料的制备与应用技术、环境微界面过程等, 主要包括氧化物矿物膜及其微界面、气溶胶界面反应、各种纳米材料制备及其在污染物的催化与降解的应用等, 具体而言, 主要集中在对有机/无机污染废水处理、对污染气体的催化净化等领域, 而在污染土壤修复中的应用还刚刚开始。本文综述了目前国内外关于利用纳米材料进行污染土壤修复及污水净化的应用研究进展, 以期为该领域的科学研究提供借鉴并拓展新的思路。

1 纳米材料的制备方法与种类

纳米材料制备主要分物理和化学 2 种方法, 其中物理制备方法主要有真空冷凝法、物理粉碎法及机械球磨法等, 化学方法则可分为气相沉积法、化学沉淀法、水热合成法、溶胶凝胶法及微乳液法等^[4]。目前, 由于操作简单、成本低等特点, 物理粉碎法、机械球磨法及化学(共)沉淀法(如氧化物类颗粒)在环境污染防治的纳米材料制备中应用较多, 但相对于真空冷凝及溶胶凝胶法而言, 上述方法制备的纳米材料大多具有产品纯度低、颗粒分布不均匀的特点, 如机械球磨法所制得的颗粒物最大直径可达 300 nm, 其平均粒径与制备物本身的结晶程度有很大关系。

目前, 国内外在应用于污染土壤修复的环境功能材料的研制及其应用技术还刚刚起步。文献报道的用于土壤污染防治及水体净化的纳米修复剂材料主要包括纳米型(黏土)矿物(如纳米蒙脱土、纳米高岭土、纳米羟基磷灰石、纳米磷矿粉等)、碳质纳米材料(如 C₆₀ 材料、单束碳质纳米管等)、金属氧化物(如 ZnO、Fe₂O₃、Fe₃O₄、CrO₂ 及 TiO₂ 等)、零价金属材料(如零价铁、银等)以及各种纳米型聚合物(如化学传感器、DNA 芯片等)、半导体材料(如各种纳米晶粒材料, 量子点: QDs)等。近年来纳米材料在环境污染治理应用方面, 关于利用金属氧化物如 TiO₂、ZnO/WO₃ 进行污水中金属离子的光催化还原反应去除污水中无机金属离子(Hg²⁺, Pb²⁺, Cr⁶⁺等)及有机污染物的研究有大量报道。随着研究的逐步深入, 利用不同廉价纳米型(黏土)矿物等进行重金属污染土壤治理与污水净化的研究越来越受到重视。

2 纳米材料在污染土壤修复中的应用

2.1 在重金属污染土壤修复中的应用

目前, 对重金属污染土壤的原位修复机制主要在于增加土壤中重金属离子的吸附、与重金属离子形成沉淀-共沉淀从而降低重金属离子的迁移转化特性。无机纳米颗粒类修复剂由于具有巨大微界面, 对土壤中的污染重金属离子具有极强的吸附作用, 这种强吸附作用对降低污染土壤中重金属离子的迁移、转化及其生物有效性将发挥十分重要的作用。基于上述思路, Hada 等^[5]及 Gao 等^[6]在 20 世纪末利用纳米 ZnO、TiO₂ 颗粒开展了 Ag⁺污染土壤修复的研究, 并获得了良好效果。Rajeshwar 等^[7]发现 Cu 包裹的纳米 TiO₂ 可对污染土壤中 Cr(VI)的转化产生“协同催化效应”, 这种效应加速了土壤中 Cr(VI)的氧化-还原反应转化, 从而对 Cr 污染土壤的修复治理产生显著效果。刘义新等^[8]提出可利用纳米 TiO₂ 修复剂进行重金属污染土壤的原位修复, 其固定(沉淀)机制、沉淀-溶解的动力学过程以及是否会影响到其他营养元素的有效性问题尚需进一步研究。最近, 杨俊等^[9]采用一次平衡法研究了纳米 TiO₂ 对土壤悬液中 As()的催化氧化及在土壤中对氧化产物的吸附等, 研究表明 As()的光催化氧化量随 TiO₂ 加入量和光照时间的增加而显著增加, 当 TiO₂ 加入量为 1.0 g · L⁻¹、光照时间为 90 min 时对 As()可以达到最佳转化效果, 这一研究结果为利用纳米型修复剂进行 As()污染土壤的治理提供了新的思路。

纳米铁颗粒在去除污泥、污水中有毒金属如铬、铅污染非常有效, 近年来在利用零价铁纳米颗粒进行污染土壤的修复研究越来越受到重视。当纳米铁颗粒加入到土壤中, 纳米铁颗粒可通过与污染物进行吸附、氧化-还原反应减轻或去除污染物毒性。资料表明^[10], 同量的纳米铁颗粒对降低污染物毒性所起的作用是传统的铁屑或铁粉的 5 倍。王新新等^[11]采用纳米铁粉修复不同程度 Cr(VI)污染的底泥, 结果表明纳米铁粉对底泥中 Cr(VI)有很好的去除效果, 添加底泥干质量 1%(W/W)的纳米铁粉在 16 d 内对底泥 30~100 mg · kg⁻¹ Cr(VI)的去除率均高于 99.7%。Yuan 和 Lien^[12]发现纳米铁颗粒在低 pH 时可显著提高对 As 的吸附, 减轻土壤环境中 As 的污染。关晓辉等^[13-14]采用自制半透膜水解法合成了纳米 Fe₃O₄ 颗粒, 并用纳米 Fe₃O₄ 和浮游球衣菌联合吸附 Pb²⁺、Cu²⁺和 Cr(VI), 结果表明, 利用浮游球衣菌包裹后的纳米 Fe₃O₄ 吸附 Pb²⁺、Cu²⁺和 Cr(VI)的效果大大优于相应条件下单独使用浮游球衣菌的吸附效

果,对上述重金属离子的吸附选择性为 $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$ 。吸附机理的研究结果表明, pH 值是影响复合生物吸附剂吸附 Cr(VI)的主要因素,吸附的最佳 pH 为 2~3^[15]。用此复合生物吸附剂对 Cr(VI)进行吸附,其吸附量达到 $0.0217 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。郭玉琼等^[16]以 $Fe(NO_3)_3$ 、 $MnSO_4 \cdot H_2O$ 、 $AlCl_3$ 、 $NaSiO_3$ 为材料,采用共沉淀法合成纳米级土壤氧化矿物,并研究了其对重金属离子如 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 等的吸附作用,结果表明将多种氧化矿物混合通过共沉淀法所合成的土壤氧化矿物比单一氧化物的吸附效果好。聚 γ -谷氨酸(γ -PGA)对金属离子有很好絮凝性,对毒性重金属具有较高吸附性和结合力。Bodnár 等^[17]采用密度测定法描述絮凝物的沉降,通过浊度试验测定在不同 pH 值和 γ -PGA/ Pb^{2+} 组成比例条件下絮凝物的热力学特性,结果表明,在一定浓度的聚合物和 Pb^{2+} 存在时,土壤中的絮凝体会发生絮凝和沉淀,高浓度组分和低 pH 条件能促进大的聚集体形成。 γ -PAG 纳米颗粒对 Pb^{2+} 的强络合能力验证了可使用该吸附剂对土壤中的重金属进行原位固定。Xu 和 Zhao^[18]在实验室中测试了以乙二醇为核心的聚胺树状聚合物从土壤中去铜的效果,结果表明,树状高分子聚合物对土壤中铜的去除率可达到 54%。最近,陈杰华等^[19]通过室内培养试验,研究了纳米羟基磷灰石对土壤重金属的固定和修复研究,并通过毒性溶出试验 TCLP(Toxicity characteristic leaching procedure)对固定效果进行了评价,结果表明,纳米羟基磷灰石的施入显著降低了土壤中 Cu 和 Zn 的生物有效性,且土壤中 Cu 和 Zn 有效态含量与纳米羟基磷灰石的施用量呈显著负相关。

从上述研究资料可以看出,目前进行的利用纳米型修复剂进行污染土壤修复研究大多数集中于对降低土壤中重金属生物有效性效果的观察,而对相关机理研究偏少。随着研究的逐步深入,通过对施入土壤中的纳米颗粒与重金属离子吸附行为的进一步研究,将拓宽不同纳米颗粒在处理无机污染物中的应用范围,包括那些光催化活性很低的纳米颗粒,如对 Cd^{2+} 、 Al^{3+} 、 As^{3+} 、 SeO_2 、 Mn^{2+} 等离子的吸附^[20]。

2.2 纳米材料在有机物污染土壤修复中的应用

土壤光催化降解(光解)是一项新兴的有机物污染土壤原位修复技术,在农药等污染土壤的修复中将具有广阔的应用前景。随着纳米型氧化物催化技术、黏土矿物改性技术等土壤环境和农业生产领域应用的逐渐渗透,利用纳米铁粉、 TiO_2 等去除污染土壤和地下水中的有机氯等污染物的研究越来越受到重视。如卡内基梅隆大学(CMU)和爱达荷州国

家环境工程实验室的研究人员目前正在用纳米型氧化物材料进行受三氯乙烯(TCE,一种广泛用于金属除油的致癌溶剂)污染土壤的修复,以替代传统的处理方法^[21]。Nakagawa 等^[21]先用磁芯电抗铁将含氯有机溶剂快速降解成无毒无害产物,然后采用原子转移自由基聚合(ATRP)技术给含铁分子包裹两层聚合体壳,使不同结构和功能的组分被以纳米形式加入到合成的颗粒中。颗粒外面的一层聚合体壳具有亲水性,使颗粒易于在土壤空隙中迁移而顺利接近 TCE,颗粒里面一层疏水壳则让它停留在水和 TCE 分界面上,之后颗粒核芯中的铁就可以有效降解有毒有机物。苏碧桃等^[22]利用酸催化的溶胶-凝胶(Sol-Gel)法制备了纳米 TiO_2 半导体催化剂,并利用环己烷在其上的光催化氧化进行了结构与其催化性能关系的研究,结果表明,室温条件下 TiO_2 纳米颗粒可催化环己烷中很难活化的 C—H 键降解,转化为环己醇;同样,孙奉玉等^[23]发现,当 TiO_2 晶粒粒径从 30 nm 减小到 10 nm 时,其光催化降解苯酚的效率提高近 45%。潘淑颖等^[24]发现添加纳米 TiO_2 可以显著促进土壤溶液中的有机氯农药降解。除 TiO_2 外,纳米 ZnO 颗粒作为具有独特功能的光催化材料,其在土壤和水中有机污染物的监测和降解方面所起的作用也越来越受到关注。Kamat 等^[25]发现纳米 ZnO 薄膜对约 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的芳香族化合物氯化酚有很高的敏感度,在紫外灯照射下,纳米 ZnO 薄膜可以快速降解芳香族化合物。

除纳米 TiO_2 及 ZnO 颗粒外,纳米铁颗粒及铁与其他金属复合颗粒由于具有巨大的表面积和高的表面活性,在有机污染土壤原位修复中也具有很大的应用前景^[26]。研究表明^[27-29],纳米铁颗粒对很多环境污染物如污染土壤和溶液中的有机氯溶剂、有机氯农药和多氯联苯污染物等具有高效的转化性和脱毒作用。Zhang^[27]研究了纳米铁颗粒对土壤中有有机氯化物的脱氯效果,结果表明,在纳米铁颗粒加入土壤后的几天内,可观察到测试位点处迅速发生反应,三氯乙烯(TCE)浓度降解效率达 99%,且纳米铁颗粒可与土壤中有有机污染物保持 4~8 周的反应活性。同样,Quinn 等^[30]通过试验证明零价纳米型铁颗粒对三氯乙烯(TCE)污染土壤具有较好的修复效果,但其主要降解机制及影响因素还有待进一步研究。除纳米铁颗粒外,其他金属与铁复合纳米型颗粒也可以产生类似结果。有研究表明^[30-33],铁/镍、铁/铜及铁/铂双金属纳米颗粒可显著降解污染土壤中的三氯乙烷、三氯乙烯及氯化苯污染物。

利用合成的纳米型有机聚合物对污染土壤中的有机污染物吸附,以降低有机污染物的迁移、转化

特性成为近年来有机污染土壤修复新的研究热点之一。袁才登等^[34]利用两性聚氨酯丙烯酸非离子离聚物(UANs)合成了两性聚氨酯(APU)纳米颗粒并对菲污染土壤进行了修复研究, 结果表明, 聚氨酯(APU)纳米颗粒可以将菲在其憎水相内溶解, 有效去除了土壤中被吸附的菲, 而通过超滤工艺可将土壤中的 APU 颗粒进行很好地回收再处理。Tungittiplakorn 等^[35-36]通过试验证明两性聚氨酯(APU)纳米颗粒能够有效吸附沙质土壤中的菲, 而通过改变 APU 颗粒结构可控制其吸附性能, 如增加疏水性基主链的长度可显著提高对菲的吸附性, 但该颗粒是否适合修复不同类型的土壤及将 APU 颗粒进行高效回收和循环利用等问题还有待进一步研究。

2.3 纳米材料在污水净化中的应用研究

传统的污水处理方法效率低、成本高、存在二次污染, 而纳米技术的发展和应用很可能彻底解决这些问题。目前, 纳米材料在污水净化中的应用技术主要包括纳米过滤技术、纳米光催化技术及纳米吸附材料等。纳米技术净化水的主要机制在于利用装有纳米磁性物质、纤维和活性炭, 带有纳米孔径的特殊水处理膜或不同纳米孔径的陶瓷小球处理装置, 对污水中的有机、无机污染物进行吸附、催化降解或进行氧化-还原反应, 有效除去水中的目标污染物。半导体光催化剂不仅具备许多传统催化剂的特性, 而且可通过吸收光线获得能量, 而纳米技术进一步扩展了半导体光催化应用领域, 如 TiO_2 、 ZnO 、 Fe_2O_3 和 WO_3 等一些纳米材料的应用。李菲菲等^[37]利用半导体纳米颗粒对污水中的污染物进行光催化氧化降解, 发现半导体纳米颗粒在与目标污染物进行反应过程中颗粒表面会产生氧化能力极强的羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 能够使污水中大多数有机污染物及部分无机污染物彻底氧化降解为 CO_2 和 H_2O 等无害物质^[38]。半导体 TiO_2 颗粒的禁带宽度为 3.2 eV, 能量大于或等于禁带宽度的光照射 TiO_2 颗粒表面后, 颗粒价带上的电子(e^-)被激发跃迁到导带上并在价带上产生相应的空穴(h^+), e^- 在电场作用下分离并迁移到颗粒表面。光生空穴的得电子能力很强, 具有很强的氧化性, 在水溶液中通过一系列的相互作用产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基, 而 $\cdot\text{OH}$ 是光催化反应的主要活性物质来源。在 $\cdot\text{OH}$ 自由基的强氧化性作用下, 能有效将有机污染物氧化为 CO_2 和 H_2O 等简单的无机物^[39-40]。类似的研究发现纳米级锐钛矿型 TiO_2 晶体颗粒同样具有很高的光催化功能, 目前用于光催化反应的 TiO_2 大多都制备成锐钛矿型颗粒, 这主要与其微观结构有关^[41-42]。Haradak 等^[43]曾利用纳米型光催化颗粒对污水中 30 多种有机污染物的光催化

分解进行了降解效果研究, 结果表明光催化纳米颗粒可将烃类、卤化物、羧酸、表面活性剂、染料、含氮有机物、有机农药等污染物较快地完全氧化成 CO_2 和 H_2O , 且该技术具有降解速度快、氧化条件温和、无专一选择性、无二次污染及应用范围广等特点, 在污水净化技术方面显示出了重要地位^[2,43-44]。

2.4 纳米材料在污染土壤修复应用中的环境安全性

目前, 目标土壤修复的纳米型环境功能材料的研制及其应用技术还刚刚起步, 具有十分广阔的发展前景, 但纳米型环境功能材料在土壤中的分配、反应、行为、归趋及生态毒理等尚缺乏了解, 对其环境安全性和生态健康风险还难以进行科学评估, 基于环境功能修复材料的土壤修复技术的应用条件、长期效果、生态影响和环境风险有待回答。与宏观尺度修复材料(微米级)相比, 纳米颗粒特定的尺寸使它们可以穿越障碍从而到达环境及生物体无法到达的地方, 例如一些具表面化学特性的纳米颗粒可跨过内皮膜进入植物体导管, 也可在土壤沉积物-胶体-水体中轻易地移动, 这些特性使其在环境修复中得到广泛应用的同时也产生了潜在的环境风险, 如纳米颗粒在水体和土壤中与污染物结合体在食物链中的富集等^[45-46]。Auffan 等^[47]对金属纳米颗粒的特性及其体外毒性与其化学稳定性间的关系进行了研究, 结果表明化学性质稳定的金属纳米颗粒本身并没有细胞毒性, 然而被氧化或溶解了的金属纳米颗粒具有明显的细胞毒性和遗传毒性。Hoecke 等^[48]通过电子显微镜等技术研究 SiO_2 纳米颗粒对藻类生长的影响发现, SiO_2 纳米颗粒可被吸附在细胞壁上从而对藻类产生相应的生态毒性, 这一结果也验证了纳米颗粒可能与生物体表面相互作用从而产生生理毒性的可能。Moore^[49]研究了纳米颗粒对水生生物毒性的影响表明, 纳米颗粒可以单独或与溶液胶体一起进入生物体细胞或组织并产生生物毒性效应, 而细胞的吞噬作用被证明是纳米颗粒进入细胞质的主要机制。

在污染土壤修复应用中, 纳米材料通过土壤-植物系统中的迁移、富集进而通过食物链进入人体, 被认为是纳米颗粒在陆地生态环境中更高层次的环境风险, 可见, 对新的纳米材料的环境健康风险进行研究具有十分重要的意义。尽管目前还不能确定纳米材料对土壤生态系统的环境危害程度, 但针对纳米颗粒的环境安全性研究越来越受到重视。主要包括: 1) 功能化纳米材料的环境安全性评价方法的建立。纳米材料的特殊物理化学性质决定了其危险性评价方法与常规材料不尽相同, 所以纳米材料生态危险性评价的研究策略及测定方法的建立非常重

要,但目前并没有国际认可的统一方法,应引起研究者的重点关注。2)对功能化纳米材料的环境暴露评价体系研究。暴露评价对于研究纳米材料的安全性非常关键,明确纳米材料环境释放的途径和程度是首要解决的问题。针对纳米材料的物理化学特性,需要发展新的环境风险监测方法及检测仪器,目前暴露研究进展缓慢的原因主要在于缺乏适用于纳米材料监测的有效方法及工具。3)纳米材料的环境行为研究。纳米材料可在土壤、大气和水体环境之间迁移或转化,因此,建立新的或修改已有的颗粒迁移、转化模型以研究纳米材料在不同环境中的迁移规律、生物蓄积和生物降解过程及可能的特性改变将具有十分重要的意义。4)纳米材料的生态毒性研究。纳米材料在土壤及水生生态系统中的转归、毒性(包括对微生物、动物及植物的毒性作用)以及其他效应(如理化特性的改变、生物体内稳定性、与其他环境污染物如金属或有机物的交互作用等)的研究等。此外,在环境治理研究中,纳米材料在发挥治理污染作用的同时是否会造成环境对纳米材料的超负荷,是否会产生一些其他的损害后果如增加污染物的生物活性及迁移、转化能力等也有待进一步研究^[1]。

3 研究展望

在污染土壤治理及污水净化研究领域,纳米颗粒在对重金属、有机污染物的表面吸附、专性吸附及增强的催化降解、氧化-还原反应等的优势是传统物理、化学方法和材料所无法代替的。尽管目前纳米技术在土壤污染环境治理、功能保育及环境安全性方面的研究相对薄弱,但已有部分研究者对此进行了一些探索性的工作并取得了重要进展。随着纳米技术基础研究的深入和实用化进程的发展,纳米技术在环境保护和污染治理方面的应用已显现出欣欣向荣的景象。但从目前发表的有关纳米技术科技论文和发明专利情况分析,将纳米技术应用到污染土壤的修复及环境安全性方面的研究相对薄弱,主要问题包括:1)有些纳米修复技术还停留在实验室阶段,没有形成产业化,实际应用还比较少,应用过程中的外界因素影响也是需要研究的内容,而且对纳米金属铁颗粒降解环境污染物的具体机理研究还不很充分;2)纳米颗粒可否进入食物链浓缩富集及动植物对纳米颗粒的摄入量及其机理还有待进一步研究;3)纳米材料在土壤环境中的风险还缺乏深入研究,包括对土壤物理、化学性质变化的影响尚不清楚,如对土壤的通透性、保水保肥性及对土壤微生物的影响等,尽管目前已有试验研究表明土壤中的纳米颗粒对菌落形成、土壤微生物新陈代谢等

有显著影响^[51],但并未进行机理方面研究,且中间代谢过程还没有探明;4)目前有关纳米材料的尺度、形貌对毒性的影响及纳米材料与其他物质相互作用(包括外界环境如温场、光场、pH值对暴露在环境中的纳米颗粒行为的影响等)可能带来的安全风险等方面的研究也基本处于空白状态,因此,进一步明确划分纳米尺度有毒化学物质的机理和范围对防范这些物质在应用过程中对环境安全造成的危害将具有十分重要的意义。

参考文献

- [1] 卓成林,伍明华. 纳米材料在环境保护方面的最新应用进展[J]. 化工时刊, 2004, 18(3): 5-7, 18
- [2] 汪多. 层状硅酸盐复合材料的开发与应用进展[J]. 无机盐技术, 2006(2): 8-19
- [3] 章军,杨军,朱心强. 纳米材料的环境和生态毒理学研究进展[J]. 生态毒理学报, 2006, 1(4): 350-356
- [4] Klaine S J, Alvarez P J J, Batley G E, et al. Nanomaterials in the environment: Behavior, fate, bioavailability, and effects[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2008, 27(9): 1825-1851
- [5] 喻德忠,蔡汝秀,潘祖亭. 纳米技术在处理环境中无机污染物的研究现状[J]. 分析科学学报, 2003, 19(4): 389-394
- [6] Gao Y M, Lee W, Trehan R, et al. Improvement of photocatalytic activity of titanium (IV) oxide by dispersion of Au on TiO₂, *Mater Res Bull*[J]. 1991, 26(12): 1247-1254
- [7] Rajeshwar K, Chenthamarakshun C R, Goeringer S, et al. Titania-based heterogeneous photocatalysis. Materials, mechanistic issues and implications for environmental remediation[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2001, 73(12): 1849-1860
- [8] 刘义新,孟丽,华齐帅,等. 利用纳米二氧化钛原位固定土壤重金属的可行性探讨[M]//中国环境科学学会. 中国环境科学学会学术年会优秀论文集. 北京: 中国环境科学出版社, 2008: 1104-1108
- [9] 杨俊,徐仁扣. 纳米 TiO₂ 协助下 As(III)在可变电荷土壤中的光催化氧化和吸附[J]. 环境科学, 2008, 29(11): 3219-3224
- [10] Niall O, Enda C. Recent developments in nanotechnology and risk assessment strategies for addressing public and environmental health concerns[J]. *Human and Ecological Risk Assessment*, 2008, 14(3): 568-592
- [11] 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, 2008, 17(5): 2207-2211
- [12] Yuan C, Lien H L. Removal of arsenate from aqueous solution using nanoscale iron particles. Special issue: Arsenic in water[J]. *Water Quality Research Journal of Canada*, 2006, 41(2): 25, 210-215
- [13] 关晓辉,赵洁,秦玉春. 纳米 Fe₃O₄ 的制备及其辅助吸附重金属离子的特性[J]. 环境化学, 2005, 24(4): 409-412
- [14] 关晓辉,秦玉春,王立文,等. 纳米 Fe₃O₄ 负载的浮游球衣菌去除重金属离子的工艺研究[J]. 环境科学, 2007, 28(2): 436-440
- [15] 关晓辉,秦玉春,秦玉华,等. 纳米 Fe₃O₄ 负载的浮游球衣

- 菌去除 Cr(VI) 的研究[J]. 环境科学, 2007, 28(9): 2096–2100
- [16] 邬玉琼, 徐娟, 李程, 等. 纳米级土壤氧化矿物合成及其对重金属离子吸附的研究[J]. 湖北农业科学, 2005(3): 72–74
- [17] Bodnár M, Kjøniksen A L, Molnár R M, et al. Nanoparticles formed by complexation of poly-gamma-glutamic acid with lead ions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 153: 1185–1192
- [18] Xu Y H, Zhao D Y. Removal of copper from contaminated soil by use of poly (amidoamine) dendrimers[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39(7): 2369–2375
- [19] 陈杰华, 王玉军, 王汉卫, 等. 基于 TCLP 法研究纳米羟基磷灰石对污染土壤重金属的固定[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(4): 645–648
- [20] 喻德忠, 蔡汝秀, 潘祖亭. 纳米技术在处理环境中无机污染物的研究现状[J]. 分析科学学报, 2003, 19(4): 389–394
- [21] Nakagawa Y, Matyjaszewski K. Synthesis of well-defined allyl end-functionalized polystyrene by atom transfer radical polymerization with an allyl halide initiator[J]. Polymer Journal, 1998, 26(3): 1012–1019
- [22] 苏碧桃, 孙丽萍, 孙巧珍, 等. 纳米二氧化钛催化剂的制备及其光催化性能[J]. 兰州大学学报: 自然科学版, 2000, 36(6): 75–78
- [23] 孙奉玉, 吴鸣, 李文钊, 等. 二氧化钛的尺寸与光催化活性的关系[J]. 催化学报, 1998, 19(3): 229–233
- [24] 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液中 DDT 的研究[J]. 安徽农业科学, 2006, 34(21): 5601–5602
- [25] Kamat P V, Huehn R, Nicolaescu R. A “sense and shoot” approach for photocatalytic degradation of organic contaminants in water[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(4): 788–794
- [26] Otto M, Floyd M, Bajpai S. Nanotechnology for site remediation[J]. Remediation Journal, 2008, 19(1): 99–108
- [27] Zhang W X. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2003, 5: 323–332
- [28] Wang C B, Zhang W X. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs[J]. Environmental Science and Technology, 1997, 31(7): 2154–2156
- [29] Liu Y Q, Majetich S A, Tilton R D, et al. TCE dechlorination rates, pathways, and efficiency of nanoscale iron particles with different properties[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39(5): 1338–1345
- [30] Quinn J, Geiger C, Clausen C, et al. Field demonstration of DNAPL dehalogenation using emulsified zero-valent iron[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39(5): 1309–1318
- [31] Lien H L, Zhang W X. Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethenes[J]. Colloids and Surfaces, 2001, 191: 97–105
- [32] Schrick B, Blough J L, Jones A D, et al. Hydrodechlorination of trichloroethylene to hydrocarbons using bimetallic nickel-iron nanoparticles[J]. Chemical Materials, 2002, 14(12): 5140–5147
- [33] Phenrat T, Long T C, Lowry G V, et al. Partial oxidation (“aging”) and surface modification decrease the toxicity of nanosized zerovalent iron[J]. Environ Sci Technol, 2009, 43(1): 195–200
- [34] 袁才登, 曹建伟. 聚氨酯纳米粒子的合成及其在土壤净化中的应用[J]. 网络聚合物材料通讯, 2006, 1(5): 11–18
- [35] Tungittiplakorn W, Lion L W, Cohen C, et al. Engineered polymeric nanoparticles for soil remediation[J]. Environmental Science and Technology, 2004, 38(5): 1605–1610
- [36] Tungittiplakorn W, Cohen C, Lion L W, et al. Engineered polymeric nanoparticles for bioremediation of hydrophobic contaminants[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39(5): 1354–1358
- [37] 李菲菲, 曾维华. 纳米技术在环境污染防治中的应用[J]. 化工环保, 2004, 24(6): 426–428
- [38] 张泽江, 张硕生, 冯良荣, 等. 纳米材料在环境保护中的应用与发展[J]. 四川环境, 2004, 23(2): 4–5
- [39] Nagaveni K, Sivalingam G, Hegde M S, et al. Photocatalytic degradation of organic compounds over combustion synthesized nano-TiO₂[J]. Environmental Science and Technology, 2004, 38(5): 1600–1604
- [40] 任清寰, 麻锦红, 周振春. 纳米材料及技术在环境保护领域的应用现状和前景[J]. 丽水学院学报, 2005, 27(2): 28–32
- [41] Kelichit T. Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action[J]. Chem Phys Lett, 1993, 187(12): 73–78
- [42] 庄惠芳, 赖跃坤, 李静, 等. 高度有序的二氧化钛纳米管阵列的制备及其光催化活性的研究[J]. 化学学报, 2007, 65(21): 2363–2369
- [43] 韩玮. 绿色化学、纳米技术与环境保护[J]. 中国环保产业, 2004(8): 46–48
- [44] National Research Council. Innovation in ground water and soil cleanup: From concept to commercialization[M]. Washington D C: National Academy Press, 1997
- [45] Tinkle S S. Nanotechnology: Anotechnology collaborative opportunities for ecotoxicology and environmental health[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2008, 9: 1823–1824
- [46] 汪冰, 丰伟悦, 赵宇亮, 等. 纳米材料生物效应及其毒理学研究进展[J]. 中国科学 B 辑: 化学, 2005, 35(1): 1–10
- [47] Auffan M, Rose J, Wiesner M R, et al. Chemical stability of metallic nanoparticles: A parameter controlling their potential cellular toxicity *in vitro*[J]. Environ Pollut, 2009, 157(4): 1127–1133
- [48] Hoecke K A V, Schamphelaere K A C D, Meeren P V D, et al. Ecotoxicity of silica nanoparticles to the green alga *Pseudokirchneriella subcapitata*: Importance of surface area[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2008, 27(9): 1948–1957
- [49] Moore M N. Do nanoparticles present ecotoxicological risks for the health of the aquatic environment?[J]. Environment International, 2006, 32: 967–976
- [50] Shah V, Belozerova I. Influence of metal nanoparticles on the soil microbial community and germination of lettuce seeds[J]. Water Air Soil Pollut, 2009, 197: 143–148