DOI ：10. 13292勺.1000 一4890. 2010. 0308

生态学杂志 Chinese Journal of Ecology 201Q 29(9)： 1852 —1859

纳米材料在污染水体和土壤修复中的应用

刘蕊|周启星马奇英"

（1南开大学环境科学与工程学院,环境污染过程与基准教育部重点实验室，天津300071； $中国科学院沈阳应用生态研究所 中国科学院陆地生态过程重点实验室，沈阳 110016 3 Soil and W ater Science Departnent Universe of Florida 2169 Mgap

Haji Galesville FL326II, US^）

摘 要 纳米材料由于其特有的理化性质，如强的吸附性能、高的催化效率，不仅克服了传 统污染水体和污染土壤修复技术的不足，而且表现出更高的修复效率。因此，利用纳米材 料对污染环境进行修复已成为当今环境领域的研究热点。本文对纳米F@、表面修饰的纳 米材料、纳米螯合剂等纳米材料近几年在污染水体和污染土壤修复中的进展进行了归纳和 总结，并且对其在环境科学与工程领域应用的研究重点进行了展望。

关键词纳米材料；污染水体；污染土壤；环境修复

中图分类号 为7文献标识码 A文章编号 1000—4890(2010)9 — 1852—08

Applications of nancmaterials ji rmejiation of contam jiatej water and soil A review LURu\ 加OUQixJig2，MAQ]\_ying3 Key Laboraniy of pollution processes and Enviiorr menial Criteria (M 讥 isttY ofEducatjon、 Collie of Enviioimenta 1 Science anj Eng jieer jn^ Nan\_ kaiUnjversi^ Tian^39097^ ChW 2 K^LaboratOiy ofTerrestrialEoologicalpiocess JnstiUite of APP1M Ecology Ch^eseAcadony of Scimces Shenyang n 0016 China 3 Soil and Water Sci­ence Departnent Universiiy of Florida 2169 MCar^HaJl GaJiesvilje FL326II，US^). Chi­nese journal of Ecology 201Q 29(9)： 1852-1859.

Abstract Jue to 饥ejr unique Physical and chmical characteristics such as

strong capaciiy of ajsoiption and hiSh efficiency of ca^]ysjs can not on]y overccme many short ccm Jigs fran 饥e conventional ranediation of contsm jnatej water and sojl but also display higher imejiation efficiency ThereQi^ utilizing nancmaterials to renedy contaminated enviroiment is becoming a research h°tspot This Paper summarized research progress jn 饥e applications of nancmaterials( jncjud jig nano lion sur^ce\_mo(J ifiej nancmateriajs anj nanoche la tjig agente) jn ranediation of con tan jiated water and sojl and Pioposed seme key issues Ji 牡 e research and application of nancmaterials 讥 enviiormental science and engjieerjng

Key worjs nancmaterial contemjnated watex contemplated soil enviiormental ranediation

*• y* ， 9 •

随着工农业生产的快速发展以及人口的不断增 长，水体和土壤污染问题日益突岀。有关报道指出， 中国目前有50%的河道和80%以上的湖泊受到污 染，许多湖泊已达不到地表水III类水质标准（李继 洲等，2005 ）；全国受污染的耕地面积达8000万 如 以上，其中重金属污染和有机污染物 哝药、石油坯 和亏染问题最为突岀（曲向荣等，2008 \已 经严重制约了中国社会与经济的可持续发展，并且 影响了人们的身体健康。由此可见，受污染水体和 土壤的修复已刻不容缓。

传统污染水体的修复技术，如截污技术、底泥疏 浚和底泥覆盖技术、人工曝气富氧技术、人工岸边植 被技术和清水冲污技术，都属于辅助治理手段，不能 彻底改善水质，而生物修复技术在一定程度上弥补 了以上技术的不足，但由于自身活性受温度和酸碱 性等环境条件的影响，使得该法在对水体进行修复 时也存在着一定的局限性。污染土壤修复常用方法 有淋滤法、客土法等物理方法以及生物化学还原法、 络合浸提法等化学方法，这些方法往往投资昂贵、需 要有复杂设备条件或打乱土层结构，对大面积污染 无可奈何。利用植物对污染土壤进行修复虽然有投 资和维护成本低、二次污染风险小等优点，但大多数 修复植物有生长缓慢、生物量低以及对生存条件要 求严苛等缺点，同时某些植物在对污染物进行修复 时只能把污染物固定在根际周围而不能把它们降解 为无毒物质或彻底移到安全的地方，一旦经雨水冲 刷和淋溶，污染物又会回到土壤而造成二次污染，这 些都严重制约了植物修复的效率及应用。

与传统的环境修复技术相比，表面效应、体积效 应、量子尺寸和宏观量子隧道效应赋予了纳米材料 特有的性能，如巨大的比表面积、超强的吸附、催化 和螯合能力，使得纳米材料不仅克服了传统修复技 术的缺点，而且还表现出极高的修复效率。因此，利 用纳米材料对污染水体和土壤进行修复已成为当今 环境领域的研究热点。

**1**纳米材料在污染水体修复中的应用

**1. 1**纳米F@

20世纪80年代纳米F色作为一种有效的脱卤 还原剂受到人们关注（Weeny 1979）。与常规的颗 粒铁粉相比，纳米铁颗粒有粒径小、易分散、比表面 积大，表面吸附能力强，反应活性强，还原效率和还 原速度远咼于普通铁粉的特点（牛少凤等，2009 1 Wan耶口 Zhang（1997）首次对纳米F色还原有机氯 代物的反应速率进行了研究，结果表明，与普通铁粉 相比，纳米 肥对三氯乙烯（TCE）和多氯联苯 （PCBS）的还原脱氯速率常数是普通铁粉的10〜100 倍。纳米F色除了可以高效还原有机氯代物以外， 其对g PB+和A計等多种重金属同样表现出良 好的还原效果（et a； 200ft黄园英等卩 2009 \由于纳米F色弥补了普通铁粉在水处理中 的不足，因此该技术发展迅猛。目前，在实验室可以 还原和催化多种含氯有机污染物和金属离子（表1） （Zhang 2003电并且该技术已由实验室试验发展为 田间试验（Tnmyek& Johnson et a 1? 2006）。Glazier 等（2003用J用纳米F色在田间进行了原位地下水修 复试验，结果表明，纳米物质可随地下水移动，并且 短期内对TCE的去除率可达99%。

随着研究的深入，发现单独使用纳米肥对水 体进行修复存在着一些问题，如产生二次污染的副 产品（Zhang 2003 4、在反应过程中纳米F@会结 块，并且随着试验时间的加长反应效率会降低、在空 气中不稳定，容易被氧化等（Zhang et 1998丄这 些都严重制约了纳米F色对水体修复的效果。为了 解决这些问题，人们通过对纳米材料的表面修饰进 行改进，并取得了一定成效。此外，纳米F@能否活 化环类物质使其开环形成毒性更小或无毒的桂类物 质以及利用纳米 氏对 斷污染水体的修复等问 题将是今后的研究重点。

**1. 2**纳米双金属

Pd/F? P/F彌N"F呢最常见的纳米级双金 属。这些金属是以F唯为电子供体° Pd Pffi N詹 贵金属作为催化剂的新型环境修复材料。由于贵金 属的高效催化作用，纳米F@不仅提高了反应速率， 而且在对有机物进行还原时不再产生二次污染副产 品。Zhan曙（1998）首次比较了纳米 肥和纳米 Pd/F啲去除速率。结果表明，同等质量纳米F色 去除速率要比纳米Pd/Feg 1.5〜2 b同时该研究 还表明，与其他纳米金属相比（Zn 纳米F@具 有更高效的电子提供作用；在上述双金属（Pd/F£ P/F耶口 N"Fe）中，Pd/F射水体中有机氯污染物 去除速率最快。Elliot Zhang（2001 ）对纳米双金 属和纳米F@处理有机氯污染的产物进行了研究， 结果发现，Pd/F咙理后的产物主要是甲烷和乙烯 等不具有二次污染危险的产品，其中甲烷占74%； 而用纳米F@处理后，产物62%是乙醸。另外，纳米 双金属在对有机污染和重金属污染的复合污染进行 处理时也表现出良好的效果。牛少凤等（2009）对 纳米Nj/F毁金属进行了 P-NCB和CY+同步修复 研究，结果表明，镰作为催化剂起到了催化加氢的作 用，可以大大促进脱氯和还原c$+的效率，反应产 物为C#、苯胺和CT。

表**1**纳米F@可转化的环境污染物

T^b **1** Ccninion environmental contam jiants that can be transform ej by nano scale iron particles

|  |  |
| --- | --- |
| 还原种类名称 | 还原物质名称 |
| 氯代甲烷 | ccj chc; q ci |
| 氯苯 | qq qnq q耳ci |
| 农药 | DDT^ 丹 |
| 有机染料 | 比耳卫nqsquc叫 q2H^Nqs Acid Orange Acid Red |
| 重金属离子 | HS+ N4+ A前 C&十 |
| 三卤甲烷 | CHBf CHBjClCHBiC^ |
| 多氯代炷 | PCBs二噁英五氯苯酚 |
| 其他有机污染物 | TOT NOMA |
| 无机阴离子 | Cjq2- A码3- CQ- NQ- |

来源于文献Zhang（2003 al

**13**负载型纳米F@

利用聚合物、硅胶、沙子和表面活性剂等物质负 载纳米F色消除团聚并减小氧化性,是目前最经济 和应用较广泛的方法。该法主要是利用负载物在固 液表面的吸附作用，能在颗粒表面形成一层分子膜 阻碍颗粒间相互接触，同时增大了颗粒之间的距离， 使颗粒之间接触不再紧密。与普通纳米F色相比， 负载型纳米F@不仅对水体中的重金属和有机污染 物有更高的去除效率，而且其重复利用性和稳定性 也优于一般纳米F© Ponde尊（2000）利用聚合松 香负载纳米F色去除水中的CY+和PB+，结果表 明，负载型纳米F色的去除率不仅比投加量高3. 5 倍的普通铁粉高近5倍，而且也略高于无负载纳米 F色的去除率。（1999）和Zhan曙（2002）用阳 离子表面活性剂修饰的分子筛（sur^ctantmodified ze°li? MZ右F色混合制成吸附性良好的微球，利 用 M狰勺吸附和F色还原的协同作用处理四氯乙 烯和C讥结果表明，由于寸污染物的吸附富 集，促进了 F@与污染物之间的电子转移反应，与无 表面活性剂修饰的分子筛和复合F色体系比较，四 氯乙烯和Ch的还原反应速率分别提高了 3倍和9 倍。然而，由于表面活性剂的大量使用会对水质和 水体中的动植物带来不良影响 咪学佳等，2008 i 因此表面活性剂负载纳米F色对水体进行修复不易 大规模开展。此后研究者们又选择了其他更为环保 的物质对纳米F色进行负载。尹丽京等（2009闲J用 瓮基铝柱撑膨润土负载纳米 肥还原水体中的 C竄在相同的反应时间内疑基铝柱撑膨润土负载 的纳米F@对Ch的去除率接近100%，而普通铁 粉和无负载的纳米F色的去除率只为10.6%和 63.0%，同时研究也证明了该负载纳米F色具有良 好的重复使用性。刘炳晶等（2009）利用聚甲基丙 烯酸甲酯（IMMA）对纳米F@进行负载并研究了其 对水体中TCE的还原效果，结果表明，负载型纳米 F色和普通纳米F@去除TCE的效果差别不大，但 是负载纳米F色稳定性要远高于普通纳米F© **1.4**纳米TQ

纳米材料的光催化技术由于节能、安全以及较 高的处理效率，目前被广泛应用于污染水体的处理 中（Ghezzar et 3丄2007 X纳米TQ是常见的光催 化纳米材料，比普通TQ具有更高的光催化能力。 纳米TQ在紫外光的照射下,能吸收紫外光的辐射 产生电子跃迁，形成电子和空穴，然后电子和空穴分 别与吸附在离子表面的溶解氧和水分子作用，传递 能量，最终形成具有高活性和强氧化性的OH。自 由基和超氧离子，以氧化各种有机化合物（Nasr et

\*丄199$张阳德，2005 1至今，纳米TQ能处理 80余种有毒化合物。与纳米 底相比，纳米TQ除 了可以将水中的坯类、卤代桂、酸、表面活性剂、染 料、含氮有机物、有机磷杀虫剂、木材防腐剂和燃料 油等很快地完全氧化为CQ、HCM无害物质外°还 可以将环类物质氧化开环，这使其在R旺於油类和 染料等污染水体的修复中表现出巨大优势。研究表 明，采用纳米TQ粉末，利用太阳光进行光催化降 解苯酚水溶液和十二烷基苯磺酸钠水溶液，在多云 和阴天条件下光照12 h浓度为0.5吨。1。口的 苯酚已降解为0浓度为1吶®。匸|的十二烷基苯 磺酸钠也基本降解，且无二次污染好长阳德，2005）。 郑巍等（1999）用纳米TQ对有机磷农药进行了光 催化降解研究，结果表明，有机磷农药在短时间内被 完全分解为PQ3"O此外，纳米TQ能有效的对染 料进行脱色（N^sr et 町，199$ Vinldgopal et 牡 1996〉并且在光催化条件下还能去除水体中的染 料（Ghezzar et a 1? 2007 ）和染料中的致癌物质。除 有机物外，无机物在纳米TQ表面也具有光化学活 性。如纳米TQ能将高氧化态HgA銅P等贵金 属吸附于表面，并将其还原为细小的金属晶体;将

3Q2-、NQ、还原成单质或无毒低氧化态的氧化 物，这样不仅消除了废水的毒性，还回收了贵重金属

冯荣萱和李继忠，20061

虽然纳米TQ具有光催化活性高、适用物质范 围广、反应彻底、无二次污染等优点 石建稳和郑经 堂，200^黄婉霞等，2005）但在实际应用中却存在 着量子效率低、光吸收波长窄、太阳能利用率低

（3%〜5% ）、在水处理悬浮相光催化系中存在着吸 附性差、回收再利用难等缺点（Reddye et a 1? 200^ 侯天意等,2006 \目前，采用表面修饰技术是弥补 其自身不足的常用手段 厝春燕等，20091 **15**纳米TQ改性

金属离子的掺杂可以减小纳米TQ的禁带宽 度，降低受激发所需要的能量，从而有效地使纳米 TQ光响应范围产生红移。王军和王拯（2007）分 别用纳米Fe/TQ.纯TQ和Fe/TQ对甲基橙溶 液在紫外光下进行催化降解试验，结果表明，掺杂铁 离子可有效提高纳米TQ的光催化活性，选用m （Fe/TQ ）为0. 05%的纳米Fe/TQ,在甲基橙溶液 田为3时，其光催化活性达到最佳效果。另外，不 同金属与纳米TQ掺杂也有不同的最佳掺入量。 陈慧等（2000）®过利用掺入不同含量F0+和C# 的纳米TQ光解叶噪澄溶液，发现0. 1%和0.05% 分别是掺入F甘和C#的最佳掺入量，其降解率分 别可达到97.0%和94.5%。

复合半导体分为半导体绝缘体复合和半导体- 半导体复合2类。前者绝缘体起载体作用，选用适 当的载体可为纳米TQ提供较大的表面结构；同 时，载体与活性组分间可能产生一些特殊性质，增加 半导体氧化还原的能力，从而提高光催化活性。

Son曙（2006）研究表明，在可见光激发下，利用 WO彩杂改性的纳米TQ能够成功降解水溶液中 亚甲基蓝。

**1. 6**负载型纳米TQ

将纳米TQ固定到硅胶、活性炭、高聚物、氧化 铝、沸石分子筛等多孔吸附剂载体上，既可发挥悬浮 体系的优点，同时催化剂回收也很容易。合适的载 体材料可以增加反应的有效比表面、提供合适的孔 结构、提高催化剂的机械强度，提高热稳定性和抗毒 性能，并能降低催化剂成本。为了改变纳米TQ悬 浮光催化体系中TQ粉末颗粒细小，分离回收困 难，催化剂不易分离，以及容易聚集降低催化活性的 缺点。徐甦（2004）将TQ负载到活性炭上进行固 化，并以对氯苯酚作为模拟污染物考察负载催化剂 的催化特性和降解效率，结果表明，负载型纳米 TQ的催化光解性能与普通纳米粉末TQ相近，但 负载型纳米TQ易于回收且重复使用效果好。韩 忠霄等（2009纳米TQ负载到聚苯乙烯微珠载 体上对含氧废水进行处理，结果表明，该负载纳米材 料不仅可以有效提高光催化剂在可见光的催化活 性，而且解决了催化分离和回收利用的问题。

**17**纳米Z9

纳米ZE与纳米TQ有相似的光催化能力，同 样可以完全降解和矿化环境中的污染物（Rich肛d et 3」，1997； Driessen et 3丄 199& VilW）or et 3」， 199& Yeber et 3丄2000》甚至对某些染料的降解效 率高于纳米 TQ （Gouveaetal^ 200Q DMa% Icji 20011邓凡政等（2005旌不同光照条件下对纳米 Z氏对染料的降解效率进行了分析，结果表明，太阳 光下的催化效率最高。P^shan辱（2002 ）研究发 现，与纳米TQ不同，纳米ZE在光照条件下可以 产生可见气体，并且这一气体在污染物存在情况下 被吸收。纳米ZnO利用这一特点不仅可以降解污 染物，而且可以检测污染物是否被降解完全。

然而，纳米光催化过程中会发生光腐蚀 现象，并且分散性差，这无疑影响了纳米ZE的光 催化性能。通过掺杂金属离子不仅可以解决这一问 题，而且对催化性能有所提高。洪若瑜等（2005施 过对比掺杂A戏的纳米芹口普通纳米ZrO对甲 基橙的降解研究，发现掺杂A戏的纳米ZE的光催 化效能大大提高。

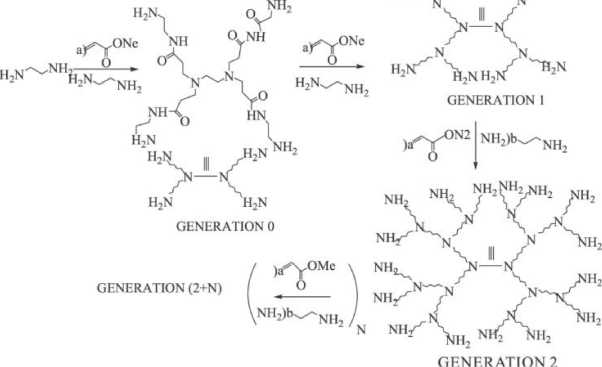
**1.8**纳米螯合剂和多孔纳米聚合物

树枝状聚合物（denMiners）是一种人工合成的 新型纳米材料，最早由美国化学家DA Tanaliaf 20世纪80年代初发明并成功合成。末端基团的类 型决定了该聚合物分子的化学属性，并影响其物理 性质。与普通高分子聚合物不同，树枝状聚合物具 有低粘度、高溶解性、可混合性以及高反应性等特点 弓长阳德，2005 ）o Diall^ （1999）第一次用聚酰胺- 胺型类树枝状聚合物（dendriners）（图】〉 去除水体中C姑。该类聚合物是以乙二胺为中心， 胺基、竣基或疑基为外支链的纳米级螯合剂。Diallo 等（2005 M究发现，与传统螯合剂（TEHA ED1A） 一个分子只能螯合一个+相比，纳米级螯合剂对

+的绑定数与外支链数量有关;外支链最多的螯 合剂，一个分子可以螯合153 士20个c姑;把该螯 合剂负载到超滤膜上可以提高Cu（n ）的去除和复 原率。Reihe和Schuster（2003 ）fi过对外支链胺基 替换成N—苯酰硫基对该纳米螯合剂进行改性，并 利用改性后的纳米螯合剂对水体中的c©+、C超+、 H計、N2+、PB+、和Z肘进行分离，结果表明，改性 后的螯合剂对金属离子的绑定作用不受其他络合剂 的影响。

SQ、松香、粘土、活性炭等是传统的有机物吸 附材料。与其他传统吸附材料相比，活性炭由于大 的表面积、多孔隙和持久性等特点，表现出更好的吸 附特点，但是其有限的空隙体积和亲水性大大限制 了它的吸附作用（Fuertes ew」，2003 X而且，传统 吸附材料复杂的合成过程也严重制约了它的大量应 用。多孔纳米聚合物是一种新型有机物吸附材料， 它不仅有很高的吸附效率，而且有良好的膨胀性能。

Zhan曙（2009）合成了一种超级疏水性纳米聚合 物一一聚二乙烯苯。吸附试验发现，在处理苯、煤 油、硝基苯等传统有机物时，由于独特的纳米空隙使 得该聚合物的吸附效率明显高于活性炭，并且超强



图**1**聚酰胺胺型类树枝状聚合物结构图

FiS 1 Structure of PAMAM dendrin ers w ith EDA core and teim ffLal groups 引自 Diallo (19991

| 纳米材料 | 机理 | 适用污染物 | 优点 | 缺点 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 纳米F© | F©的还原性 | 氯代甲烷、氯苯、农药、有 机染料、重金属离子、三 卤甲烷、多氯代绘、无机 阴离子 | 反应速率和效率比普通铁粉快 | 空气中易氧化，不稳定 |
| 纳米双金属  负载型纳米铁  纳米tq | 吸收紫外光的辐射产生 电子跃迁,形成电子和空 穴，电子和空穴分别与吸 附在离子表面的溶解氧 和水分子作用，传递能 量,形成高活性和强氧化 性的0H。自由基和超氧 离子，以氧化各种有机化 合物 | 桂类、卤代桂、酸、表面活 性剂、染料、含氮有机物、 有机磷杀虫剂、木材防腐 剂、燃料、油环类物质和  PAHs | 反应速率高于纳米F®,反应完 全，不易产生二次污染  经济、稳定，高的去除效率和重 复利用性  光催化活性高、适用物质范围 广、反应彻底、无二次污染 | 价格昂贵  合成步骤复杂  量子效率低、光吸收波长 窄、太阳能利用率低，在 水处理悬浮相光催化系 中存在着吸附性差、回收 再利用难 |
| 纳米TQ改性  负载型纳米tq  纳米Z9 | 吸收紫外光的辐射产生 电子跃迁,形成电子和空 穴，电子和空穴分别与吸 附在离子表面的溶解氧 和水分子作用，传递能 量,形成高活性和强氧化 性的0H。自由基和超氧 离子，以氧化各种有机化 合物 | 染料、大多数有机物、病 菌和病毒 | 降低受激发所需要的能量，提高 光催化活性  易回收，高的机械强度、热稳定 性和抗毒性,成本低  可以完全降解和矿化环境中的 污染物，甚至对某些染料的降解 效率高于纳米Tq,在光照条件 下可以产生可见气体，并且这一 气体在污染物存在情况下被吸 收 | 价格昂贵  合成步骤复杂  在光催化过程中会发生 光腐蚀现象，并且分散性 差 |
| 纳米螯合剂和多孔纳 米聚合物 | 外支链基团对重金属的  螯合性;吸附性 | C©十、C直十、H@+、N彳+、 PB+等重金属离子；苯、 煤油、硝基苯 | 低粘度、高溶解性、可混合性以 及高反应性；高的吸附效率，而 且有良好的膨胀性 | 合成方法复杂 |

表**2 8**种纳米材料反应机理和优缺点

Tab **2** R eactjon m echan isn and m er it anj Jan er it ofg nanosca le m a ter ia *]s*

的疏水性使其成为很好的净水材料。

由表2可见，目前国内外利用纳米材料对污染 水体的修复研究主要集中在对水体中含氯有机污染 物和重金属的降解反应研究，包括降解机理、降解反

应动力学，以及反应影响因素。对PAHS 1NT农药 及复合污染等的降解和应用研究还不多。双金属纳 米材料虽然能够大大提高降解速率，但由于所用金 属为贵金属，因此价格昂贵;负载型纳米材料和纳米 螯合剂制备方法较复杂，所以目前只适用于实验阶 段。如何减少纳米材料的成本、简化纳米材料合成 步骤、把纳米技术与其他水体修复技术联用以及几 种纳米材料联用对复合污染进行修复等都将是未来 的研究热点。

**2**纳米材料在污染土壤修复中的应用

与纳米材料的污染水体修复相比，其对污染土 壤的修复研究仍然处于起步阶段。辱（200Q 2001）、SchHc曉（2002庖对丙烯酸（PXA）负载的 纳米物质进行研究时发现，对纳米颗粒进行负载可 以提高纳米颗粒在土壤中的分散性，从而充分发挥 纳米材料在污染土壤修复中的应用。T^rnyek和 johnson（2006）首次提出纳米颗粒可以通过注射方 式注入到土壤中对污染土壤进行修复。SchHc垮 （2004 W纳米F色在土壤中的运载工具进行了研 究，结果表明，用亲水性 倚口 吋负载的纳米铁在 沙土和粘土中均有良好的分散性，并且在沙土中纳 米Pd-Fe/CXt TCE也表现出很好的去除效果。卩乩 冏闵等（2007通过异位修复的方法对受PCB可亏 染的土壤用纳米铁进行了修复研究，结果表明纳米 F色有助于降解过程，但要达到较高的去除效率需 要提高处理温度，原因在于PCB淀疏水性物质，土 壤对其有很强的吸附能力，并且这种吸附强度随着 氯数量的增加而变强，提高处理温度可以促进PCBs 从土壤中解吸。

螯合剂由于能够吸附金属离子而被广泛应用于 污染土壤修复。但普通的螯合剂重复利用性差，并 且容易产生二次污染，因此，制约了其在污染土壤修 复中的应用。聚酰胺T安型类树枝状聚合物（RM AM dendriners）^一种新型纳米级螯合剂，最初应 用于重金属污染水体的修复。由于聚酰胺胺型类 树枝状聚合物良好的水溶性和特殊的纳米分枝结 构，因此可以有效去除污染土壤中的金属，并且去除 效率明显高于普通螯合剂；同时，它还弥补了普通螯 合剂的缺点。X呀口 Zh3O（2005）首次利用该种螯合 剂去除土壤中的C诅+。通过在不同fH条件下和不 同外支链（一迥、一GOT — CC3ONa-OHM成的 聚酰胺胺型类树枝状聚合物对污染土壤中C甘进行 比较表明，以竣酸钠为外支链的聚酰胺胺型类树枝 状聚合物在M=6.0条件下对污染土壤中的去 除效果可以达到90%；同时，经螯合剂处理后的土壤 中剩余C啲主要形态是不易移动和生物利用的有机 结合态铜，因此避免了土壤的二次污染。而且，该螯 合剂经纳米膜和酸处理后可被重复利用，并表现出良 好的重复利用性。X呀口 Zhao（2006）X研究了不同 时口土壤类型对该螯合剂去除土壤中PB+的影响， 结果表明，在不同土壤类型中PB+的去除率都高于 92%，并且圧毬低去除效果愈好。

土壤中疏水性有机污染物的修复方法，也是近几 年研究的热点。表面活性剂虽然能够有效地将土壤 中的疏水性有机物解吸，但由于自身极易被土壤吸附 而浓度降低，因此，长期的处理效果不甚理想。双亲 性纳米聚合物由于内部亲油表面亲水的独特结构， 不仅能有效去除土壤中疏水性有机污染物，而且不 易被土壤吸附，从而避免了纳米聚合物在处理土壤 时浓度的降低，更适合长期使用。TungittiPlakon^ （2004）首次成功合成了这种双亲性纳米聚合物一 聚亚胺酯（ARJ）并利用该聚合物有效去除了土壤 中的讪污染物质。

由此可见，利用纳米材料对污染土壤进行修复 比对污染水体进行修复更复杂，其主要原因是污染 物进入土壤后易于被有机质吸附，难以横向和纵向 迁移。目前纳米材料对污染土壤修复的研究还比较 少，而且主要是实验室进行的异位修复研究，处理步 骤复杂，投资较大。如何提高纳米材料在污染土壤 中的修复效率、如何与植物修复技术相结合，利用植 物作用增加污染物的土壤解吸，提高纳米材料对污 染物的修复效果、如何把纳米材料的土壤修复运用 到土壤原位修复、简化修复步骤、减少投资等问题都 将是未来的研究热点。

3展望

与传统污染水体和土壤修复技术相比，虽然利 用纳米材料进行修复表现出极高的修复率、修复时 间短等特点，但要将其广泛应用于污染环境修复中 还存在着许多困难和局限性。纳米颗粒体积小、易 团聚和氧化，需要对其进行改性并加入载体才能充 分发挥其纳米材料特性，这无疑增加了修复成本；同 时，纳米材料目前主要集中在污染水体修复研究中， 对污染土壤修复的研究还很少，而且大多还处于实 验室研究阶段，对于污染场地和原位污染土壤实地 应用研究更少。特别是，纳米材料是一种新兴材料， 对其本身的研究仍处于起步阶段，因此，纳米材料自 身在应用到污染环境修复后是否会给环境和生态系 统带来新的影响或不良效应还不得而知。

根据国内外纳米材料应用于污染水体和土壤修 复的研究现状和动态，未来主要有以下几个方面需 要重点开展：1)加大纳米材料对重金属和有机污染 物联合毒性降低和治理的修复研究，由对单一污染 物修复跨入到更为实际的多污染物混合污染或复合 污染修复研究中，实现同时对多污染物的修复；2) 加强纳米颗粒改性和负载的研究，即经济又高效的 修饰性纳米颗粒的环境应用，一方面实现降低纳米 材料在污染环境修复中的成本，同时通过对纳米颗 粒的修饰以提高其在污染土壤中的分散性和传递距 离，从而加大应用范围；3)开展纳米修复技术和植 物修复技术、微生物修复技术的联用和综合研究，这 不仅可以把纳米技术应用到污染土壤的修复中，同 时可以有效缩短修复时间，提高修复效率；4)进行 纳米生物材料制成土壤给养供养调理剂和土壤修复 剂的研究，充分利用纳米材料比表面积大、吸附性能 强等优点，以改善土壤本身的通透性和保水、保肥 性，从而减少有机污染物对土壤生态系统的毒性并 且钝化重金属的污染效应；5)大力开展污染场地和 原位污染土壤实地研究，验证纳米材料在实际应用 中的效果和可行性；6历展有效监测和纳米材料的 生态环境安全研究，避免在使用纳米材料修复污染 环境的同时又带来新的污染问题。

参考文献

陈 慧，金星龙，朱 琨，等.2000.掺入金属离子的TQ 纳米粒子光催化降解卩丫噪橙.中国环境科学，20(6)： 561 —564.

邓凡政，杨 睿，祝海霞.2005.光催化降解染料Zg催化 剂的性能.化学研究与应用，17(1)： 89-93.

韩忠霄，殷蓉，郭立达，等.2009.聚苯胺改性纳米TQ 的制备及其对含氧废水的降解研究.河北科技大学学 报，**30** (2 )： 171-174.

侯天意，蒋引山，李芳菲，等.2006. F膠杂与天然沸石载 体对TQ光催化活性的影响.高等学校化学学报，**27**

(1)： 100-103.

洪若瑜，徐丽萍，任志强.2005.纳米氧化锌的制备及其 光催化活性研究.化工环保，**25** (3 )： 231-234.

黄园英，刘丹丹，刘 菲.2009.纳米铁用于饮用水中As (II堆■除效果.生态环境学报，**18** (1 )： 83 — 87.

黄婉霞，孙作凤，吴建春，等.2005.纳米二氧化钛光催化 作用降解甲醛的研究.稀有金属，29(6)： 34-38.

李继洲，程南宁，陈清锦.2005.污染水体的生物修复技术 研究进展•环境污染治理技术与设备，6(1)： 25-30. 刘炳晶，金朝晖，李铁龙，等.2009.包覆型纳米铁的制备及 对三氯乙烯的降解研究.环境科学，30(1)： 140-145. 马荣萱，李继忠.2006.纳米技术及材料在环境保护中的应 用.环境科学与技术,29(7)： 112 — 115.

牛少凤，李春晖，楼章华.2009.纳米铁对水中(XVI)和P-

NCB的同步修复机制.环境科学，30(1)： 146-150. 普春燕，任爱玲，赵文霞.2009.提高纳米TQ光催化活性 的研究进展.河北工业科技，26(1)： 65-68.

曲向荣，孙约兵，周启星.200&污染土壤植物修复技术及 尚待解决的问题.环境保护，(12)： 45-47.

石建稳，郑经堂.2005.纳米TQ光催化剂可见光化的研 究进展.化工进展，24(8)： 841-844.

王军，王拯.2007. F^TQ纳米微粒的制备及光催化 性能试验研究.硫磷设计与粉体工程，(6)： 13-15.

徐甦.2004.负载型纳米TQ催化剂的制备及其在难降 解有机废水处理中的应用研究 倾士学位论文).杭州： 浙江大学.

尹丽京，李益民，张璐吉，等.2009.羟基铝柱撑膨润土负载 纳米铁还原Cg/I).环境科学，30(4)： 1055-1059.

张学佳，纪 巍，康志军，等.200& 土壤中石油类污染物 的自然降解.石化技术与应用，(3)： 581-586.

张阳德.2005.纳米生物材料学.北京泰化学工业出版社.

郑 巍，刘维屏，宣日成，等.1999.负载TQ光催化降解 咪酚胺农药.环境科学，20(1)： 73-76.

DialloM^ Balogh Sha^gati^ etaj 1999. POF( amidoarL ffie) dendrjne邛 A new class of high capacchelatM agents QrCu([[ ) ions Envimnnenta 1 Science^. Techno] °綽 **33：** 820-824.

DialloM^ Christie Svaminaihan f etaj 2005. Dendrjner enhanced ultrafiltration j . Recover of Cu([[ ) frcm aqueous solutions us Jig PAMAM denj rin ers wi飪 e^ylene diamffie core and group Enviioimen^l Sc]

ence& Technology **39：** 1366-1377.

D Mar Icli$ 2001. Unusua] Photoreactivi级 of z讥c oxjje ir radiated by concentrated sunlight Jouma 1 of Photochon is. tiy and Photobiology A Ch^nist? 14Q. 263 —26&

DriessenMQ Miller 网 Gmssian VH 199& Photocatalytic oxidation of trichjoroeihylene on ZnQ Characterizatjon of sui•但ce\_bound and gas\_Phase products and ptemejiates wiih FI^ R spectioscopy Journal ofM o lecu la r Catalysis A Ch^nistry ⑶：149-156.

ElliottZhangWX 2001. Field assessnent of nanoscale bhietallic particles far groundwater treatnent Envirorment Science^ Technology **35.** 4922-4926.

Fuertes MaibanQ Nevskaia EM 2003. Adsoiption of vo], a tile oiganic ccm pounds bY means of activated caibon fibre, based monoliihs Caibon 41： 87 —96.

GhezzarMf^ Adbetnalek BeJhadjM et aJ 2007. GlidM arcplaana assisted Photoca粗]ytic degradation of amhraQut nonic acid green25 in solution wiihTQ. APPlied Catalysis B Enviromiaital 72： 304-313.

Glazier耳 yenkatakrishnan^ Gheorghiup eta」2003. Nano\_ technology takes root CivilEng^ieerj^ 73. 64—69.

GouveaQAI^ WWch f Moraes et aj 2000. Sm icon\_ ductor assisted Photoca^]ytic degradation of reactive jyes aqueous solution Ch虹。密hei^ 4Q, 433—440.

Li? JonesHI^ Beamaneta」1999. Enhanced reduction of chrcmate and PCE by pelletized sur^ctantmojifiej zeo­lite/ ze rova len t iron Environm ental Sc ience& Techno ]ogy **33：** 4326-4330.

NasrQ Vinodgopal^ Hotchandan i S et aJ 1996. Environ, mental Pho tochan is try on sm iconjucior sur^ces Visible light induced degadation of a textile diazodye naphlholblue black on TQ particles Journal of Physical Ch血istry **100：** 8436.

Patanjali y And res 尸 S^kh S 2007. R mediation of PCB contam plated soils uspg (ion nano\_particles Ch^nodhe甲 **66** 1031-103 &

ponder 别 Darab JQ Mallouk TC 2000. Rmediation of Qr (VI) and Pb ( II) aqueous solutions us Jig supported nanoscale zeio\_ valent iron Enviromiental Science& Tech- noW **34** 2564-2569.

ponder 3^ Darab JQ Bucher J etaj 2001. Sur但ce chsnis try and electrochm is try of supported zero valent iron nanop\_ articles 讥 lhe rmediatjon of aqueous me^l con tan 讥 an q Chen istry of Materials 13; 479—486.

prashantVI^ Rebecca RoxanaN 2002. A sense and shoot approach Qr Pho^ca粗]ytic degradation of organic contemi- nants p water Journal of Physical Ch 皿 isttY 耳 **10©** 788 —794.

Reddye f Davydov Snimiotis £ 2003. TQ - loaded zeo­lites and mesoporous materia Is 讥 lhe sonopho toca ta ]y tic de\_ ccmposition of aqueous oiganic polJutent^ The role of support MPlied Ca依lysis$ Enviromiental 42. 1 —11.

Re^er A SchusterM 2003. Selective separation and recovery of heavy me粗]jons us pg wa ten soluble N\_ benzoy jourea modified Reactive Functional polMners 57： 13—21.

Richard C Bosquet f Pilichcwski *1997.* Photocatalytic transfbmation of arcmatic ccmpounds jn aqueous z讥c oxide suspensions Effect of substrate concentration on ihe distri­bution of products Journal of Photochen istry and Photobi­ology A Ch^nistry “& 45—49.

Schrick^ Blough J Jones A et aj 2002. Hydmdech]or/a\_ tion of trichloroe^ylene 10 hydrocarbons us pg bine^Hic nicke^ iron nanopaarticles Ch虹 istry of Materials 14 5140-5147.

SchricR 耳 HYdutskyB^ Blough JV eta」2004. Delivery hie les fbr zeiovalentmetal nanoparticles 初 soil and gioun(j\_ water Ch^m istiy of Materials 2187—2193.

SongHY JiangHf LiuXQ etaj 2006. Efficient degradation of organic pollutant wilh WOX modified nano TQ under visible irradiation Journal of PhotochenisttY and Phoiobi- 0 W A Ch®nistry **181：** 421—42&

^veeny KH 1979. American water woi^s association research foundation Denvej ter Reuse SMuposiunji *乂* 1487.

Tramyek PQ Johnson 2006. Nanotechnologies *pr* enviiorL mental cleanup Nanotoday **1.** 44—4&

TungittiPlakom^ Leonaid Lion CQ et aj 2004. Engi­neered po Din eric nanct particles for soil ranejiation Envj\_ romientai Science^ Technology 3& 1605 — 1610.

Villas^)or J Reyes p pecchi Q 199& Photodegradation of pen扫ch loiopheno 1 on ZnQ Jouma 1 of Ch虹 ica 1 Techno logy and B io techno logy **72.** 105 — 110.

Vinodgopal^ W Ynkoop p Kamat *py* 1995. Environmental Photoch.sn istiy on son iconjuctor sur^ces A Photosensiti- zatjon approach Qr lhe degradation of a textile azo jye acid orange7. Enviromiental Scimce& Technology **3Q** 1660.

W ang ZhangWX 1997. SYnlhesizing nanoscale iron parti­cles fbr rapid and ccmplete dech lor 讥 a tion of TCE and PCBs Enviromiental Science& Technology **31：** 2154 — 2156.

XuYB^ Zhao DY 2005. Rmoval of copper frun contrn inated soil by use of po]y( am Hoam Jie) J endrin eis Environnen\_ tai Science^ Technology **3$** 2369-2375.

XuYBJ Zhao DY 2006. Ronoval of lead fmi contaminated soils us^ig po]y( amidoam 讥e) deenjriners Industry & Engineerpg Ch^ istiy Researc^ **45.** 1758 — 1765.

YeberMQ Rodf guez J Freer J et aj **2000.** Photocatelytic degradation of cellulose b leach pg effluent bY supported TQ and ZnQ ChanoRh再 **41：** 1193 — 1197.

Zhang f Tao' Li? et a」2002. Enhanced perch loroeihyl- ene reduction 讥 cojtmii systans us^ig sur^ctentmoj ifiej zeolitey zeio\_ valent iron pellet Enviiormental Science & Technology 3© 3597—3603.

ZhangWX WangC耳 LienHI^ 199& Treatnent of chlorina\_ ted oiganic con tan giants wilh nanoscale btnetallic artic les Cafe lysis Today **4Q.** 387-395.

ZhanSWX 2003 9 Nsnoscale iron particles fbr environmental ranejiatjon An overview Journal of Nanopartical Re. 网叫1 **5.** 323-332.

Zhang WX 2003 b Envirormental technologies at 1he nanoscale Enviiormental Sc inc 麗 Technology **37.** 102 A — 108 A

Zhang 口 Wei $ Liu FJ etaj 2009. SuPeihydioPhobic nan\_ oporous poDiners as efficient absorbents fbr oiganic ccm\_ pounds Nanotoday **4** 135 — 142.

作者简介 刘 蕊，女，1984年生，博士研究生。主要从事 污染控制原理与生态修复方面的研究。&ma】l martinaluu @ s^ia ccm

责任编辑魏中青

\*国家高技术研究发展计划项目（2007AA）61201 ）和天津市科技创 新专项资金资助项目（08FDZDSm3402）。

\* \* \*通讯作者 EJnail Zhouq苓23@ cc™

收稿日期：2010-03 -05 接受日期：2010-06-04