



植物合成纳米颗粒 守护地下“生命动脉”

文 / 王妍妍 孔祥科 李卉 钱永

第一作者简介 王妍妍，助理研究员，
从事地下水污染修复研究。

作为重要的饮用水源和战略资源，地下水对我国的社会发展和生态文明建设具有重要意义。然而，由于人类生产活动的快速发

展，地下水污染日益严重，许多地区的地下水开采量已超过地下水资源的承载力。

《中国水资源公报（2021）》显示，我国地下水资源总量为 8 195.7 亿立方米，占全国水资源总量的 27.7%，地下水源供水量为 853.8 亿立方米，占供水总量的 14.5%。《2021 中国生态环境状况公报》指出，2021 年的国家地下水环境质量考核点位中，I ~ IV 类水质点位占 79.4%，V 类水质占



> 现代污水处理厂净化池鸟瞰图 视觉中国 / 供

地下水污染修复技术

地下水污染修复技术按修复方式分为异位修复和原位修复。异位修复技术是将受污染的地下水抽出至地表，再进行处理的技术；原位修复技术是在人为干预的条件下省去抽出过程，在原位将受污染地下水修复的技术。抽出处理技术是典型的异位修复技术，也是最早应用于现场的污染修复方法，但由于成本高、具有二次污染危险，以及可处理污染物种类较少等限制，抽出处理技术的应用逐渐减少。而自然衰减、生物修复、可渗透反应格栅、曝气法等原位修复技术方法由

纳米颗粒，一般指粒度在 100 纳米以下的粉末或颗粒。纳米颗粒由于尺寸小、比表面积大和尺寸效应等原因，具有一些不同于常规材料的性质：

(1) 对光的反射能力小于 1%。所有的金属在纳米颗粒状态下均表现为黑色。尺寸越小，颜色越黑，银白色的铂金变成铂黑，金属铬变成铬黑。

(2) 机械、力学性能成倍增加。金属在纳米颗粒形态下要比传统的大颗粒金属硬 3 ~ 5 倍。人的牙齿由于含有磷酸钙等纳米颗粒而具有很高的强度。

(3) 熔点大大降低。块状金的熔点为 1 064℃，当颗粒尺寸降到 2 纳米时，其熔点降为 327℃。

(4) 具有特殊磁性。鸽子、海豚、蝴蝶、蜜蜂，以及生活在水中的趋磁细菌等生物体中存在超微的磁性颗粒，使得这类生物在地磁场导航下能够辨别方向。

20.6%，地下水水质现状不容乐观。我国每年因地下水污染直接导致的粮食减产量达千万吨以上，并间接导致上千万吨粮食受到污染，而且地下水污染会导致人民群众身体健康受损。目前地下水污染不仅仅造成了我国巨大的经济损失，同时也给人民生命健康带来一定威胁，因此，加快地下水污染修复工作刻不容缓。



＞滴水凝露 视觉中国 / 供

于具有相对成本低、对环境扰动小等优点逐渐兴起。针对污染场地的特殊性，选择科学有效的修复技术或组合技术，对提高修复效率、节约修复成本具有重要意义。

随着纳米技术的发展，这种全新的处理方式正逐渐被应用于水污染治理和环境保护领域。纳米技术的优势和特性，能够提高净水效果并减少环境污染，因此，在地下水污染修复的应用与创新中备受关注。最为常见的纳米颗粒当属铁纳米颗粒，它具有特殊的核壳结构，作为一种新型的环境修复材料，铁纳米颗粒可通过化学还原和吸附沉淀等方式去除地下水中多种污染物，铁纳米颗粒在地下水污染修复中的实际应用主要体现在两方面，一是作为可渗透反应格栅的填充材料；二是将零价铁制成悬浮液注入被污染的含水层中。但是铁纳米颗粒存在制备成本高和易团聚等问题，限制了其在地下水原位修复中的实际应用。

何为植物合成纳米颗粒？

合成纳米颗粒的方法包括气相沉积法、高能球磨法、液相还原法等，这些合成方法较为常用，但同时存在一定局限性。气相沉积法、液相还原法等化学合成法在合成过程中需要消耗大量化学药品，其中一些化学物质如硼氢化钠、有机溶剂、不可生物降解的分散剂和稳定剂会导致二次污染；而物理合成方法如高能球磨法等需要在特殊环境下进行，存在能耗高、成本高等问题，且合成的纳米颗粒易团聚和氧化。

为解决上述问题，生产纳米颗粒的方法逐渐转向无毒、环保的绿色合成方法。植物提取物作为封端剂和还原剂的参与使绿色化学方法具有可持续性和环保性。

植物合成纳米颗粒是利用植物提取液还原金属离子以制备纳米颗粒，主要是利用了天然植物提取液中多酚、黄酮、有机酸和生物碱等具有还原和稳定分散作用的活性成分。这些物质不仅能够与金属离子发生还原反应得到高活性的纳米颗粒，而且可以有效清除自由基，从而阻止氧化链式反应的进行，还可以通过附着或包裹纳米颗粒，从而防止其团聚，起到稳定分散的作用。树叶、茶叶和水果及其废弃物都可以作为植物提取液，树叶有橡树叶、桉树叶、葡萄树叶、红背桂叶、菩提树叶、龙眼树叶、爬山虎叶、石榴树叶、桑树叶、梨树叶等；茶叶有各种绿茶、黑茶、红茶等；水果及其废弃物包括橙子、柠檬、柑橘、青柠果皮、芒果皮、葡萄籽、西番莲果实、西瓜果皮、开心果青皮，等等。而由于植物的种类、生长习性和制备条件不同，因此，合成出的纳米颗粒尺寸、形态及化学性质差异显著。

在苹果树、杏树、牛油果等26种植物叶提取液合成的铁纳米颗粒中，桑树叶和石榴树叶植物提取液合成的尺寸最小（5~10

纳米)，松树叶、苹果树叶、李子树叶植物提取液合成的尺寸最大（约 100 纳米）；橙子、柠檬等 4 种果实废弃物提取液合成的铁纳米颗粒中，颗粒的尺寸范围为 3 ~ 300 纳米。

梨树叶的提取液合成的铁纳米颗粒为矩形，桉树叶和坚果树叶的提取液合成的纳米颗粒为圆柱形，而桑树叶、樱桃树叶、石榴树叶、松树叶、柑橘树叶、橙树叶和草莓叶的提取液合成的纳米颗粒呈球形，其余提取液合成的纳米颗粒为不规则形状。柑橘白皮层与柠檬果肉提取液合成球形纳米颗粒，酸橙果皮提取液合成圆柱形纳米颗粒，橙子白皮层与柠檬果皮提取液合成不规则形状的纳米颗粒。

植物合成纳米颗粒 在地下水污染修复中的应用优势

纳米技术的崛起，拓展了人类利用资源和保护环境的能力，为彻底改善环境和从源头上控制污染物的产生创造了条件。

植物合成纳米颗粒在保留纳米颗粒强还原性的同时，还引入了植物提取液中具有还原作用和分散作用的天然活性成分，因此，相比于其他合成方法，植物合成纳米颗粒对污染物的实际去除效果具有更加显著的优势。一方面可以通过吸附、还原及共沉淀等作用转化和降解环境污染物；另一方面可以作为过硫酸盐和过氧化氢等高级氧化材料的催化剂，催化降解环境污染物。植物合成纳米颗粒通过上述作用能够去除水中有机氯化物、染料（酸性炭 194 染料、酸性橙 II、甲基橙、刚果红、

亚甲蓝和甲基橙）、重金属离子（砷、铬、铅）和无机阴离子（硝酸盐）等多种难降解污染物，还能避免过多使用化学试剂对环境造成二次污染，这对实现自然资源的循环利用具有重要意义。

去除有机氯化物

由于农药和除草剂的大量使用，地下水中有有机氯化物的浓度显著增高，而且有机氯化物又难以被微生物降解，导致地下水中的有机氯化物污染越来越严重。

植物合成纳米颗粒粒径小、比表面积大、反应活性高，对水中有机氯化物，如氯乙烯、氯仿、氯酚、三氯丙烷、一氯苯、多氯联苯、有机氯农药等均具有良好的脱氯效果。采用茶叶、桑树叶、樟树叶合成铁纳米颗粒，可用于降解有机氯。为了进一步提高降解效果，植物合成纳米颗粒常与芬顿氧化、微电解等过程耦合。研究表明，铁纳米颗粒联合芬顿技术能够在降解的基础上进一步矿化有机氯化物，减少有毒中间产物，通过还原作用实现脱氯；加入双氧水后能够形成类芬顿体系，具有强氧化性的羟基自由基把有机氯化物氧化成羟基化合物、二氧化碳和水等无机物释放。铁纳米颗粒对水中氯化物进行脱氯迅速且彻底，主要产物为烷烃、烯烃等低毒甚至完全无毒的产物。



＞ 溶洞地下水 视觉中国 / 供

分解染料

化工染料对地下水危害巨大，染料污染物数量多成分杂且难以分离，不仅会增加地下水有机物含量、扰动水体酸碱度、污染地下水资源，更会进一步威胁生态环境的平衡。植物合成纳米颗粒在降解环境污染物过程中，借助其表面覆盖的生物分子或铁氧化物优异的吸附能力，先将污染物从液相转移到颗粒表面，随后，零价金属使染料分子的偶氮键发生断裂，破坏染料的发色基团，从而达到脱色目的，并进一步提高了地下水的可生物降解性。

在光照条件下，光电子在纳米颗粒表面活化分子氧产生自由基；在过氧化氢存在条件下，铁纳米颗粒与过氧化氢作用产生亚铁离子，随后，亚铁离子与过氧

化氢发生芬顿反应产生羟基自由基。在羟基自由基作用下，通过氧化作用破坏有机污染物（如甲基橙、亚甲基蓝、刚果红、一氯苯）的官能团达到去除污染物的目的。

吸附重金属离子

地下水重金属污染来源可以分为自然和人为两类，自然因素主要是成土母质、火山活动和森林火灾等问题；人为因素主要包括采矿冶炼、化石燃料燃烧和工业生产，等等。由于重金属在环境中不能被降解、转化，只能改变其价态和存在形式，而且重金属毒性强，因此，重金属污染修复显得极为重要和迫切。重金属修复的主要原则是将毒性大、溶解度高的形态转变为毒性小、溶

解度低或不溶的形态。目前，利用纳米颗粒修复地下水重金属污染已成为研究热点。

植物合成铁纳米颗粒对六价铬、二价镍、二价铅以及三价砷这些重金属离子的吸附容量均高于化学合成铁纳米颗粒的吸附容量。植物合成铁纳米颗粒在降解重金属污染物过程中，也是借助其表面覆盖的生物分子或铁氧化物优异的吸附能力，先将污染物从液相转移到颗粒表面，然后在零价铁纳米颗粒的作用下，将高价态的有毒金属离子还原成毒性较低的低价态，进而去除。

还原硝酸盐

地下水中的硝酸盐主要来自生活污水、工业废水、化肥、粪便、垃圾、大气氮氧化物干湿沉降及

污水灌溉，等等。人饮用被硝酸盐污染的地下水会患高铁血红蛋白症，增加患癌风险，还可导致婴儿患“蓝婴”症，严重时可致死亡。由于纳米颗粒比表面积大、活性高、反应快，而且受酸碱度影响小，因而用于地下水硝酸盐修复效果显著。植物合成纳米颗粒有效降低了使用成本，而且还原性强于化学合成纳米颗粒。利用植物合成纳米颗粒可以代替传统生物还原法，更加经济快速地原位修复或异位处理硝酸盐污染的地下水，将其还原成对生物和环境无害的铵盐或氮气。使用植物合成铁纳米颗粒的硝酸盐去除过程包括还原和吸附，且吸附在去除过程中占主导地位。

未来前景

被称为 21 世纪前沿科学的纳米技术有着广泛的应用前景，利用纳米技术解决环境污染问题将成为未来环境修复领域发展的必然趋势。

目前，这些研究大多在小规模的实验室中进行，并没有进行中试或规模化制造纳米颗粒的案例。以植物为原料合成的纳米颗粒清洁、无毒、低成本且可持续，具有很高的经济社会效益和环境效益，易

于大规模生产。植物合成纳米颗粒在简化制备过程的同时还可改善地下水污染物的处理效果，具有极大的开发潜力。

植物合成纳米颗粒粒径小于 100 纳米，属于亚胶体颗粒，其悬浮液可长期稳定存在，不会沉降，所以将植物合成纳米颗粒悬浮液用于受污染的土壤和地下水原位修复时，可将其直接注入受污染的环境介质中，无需考虑化学合成铁纳米颗粒的运输和团聚问题，也不需要构筑可渗透性反应格栅，是一种廉价、高效的修复技术。

总之，植物合成纳米颗粒是一种极具潜力的地下水修复材料，应用前景广阔。■

本文由“国家重点研发计划项目课题（编号：2022YFC3703701）”和“河北省自然科学基金青年基金项目（编号：D2021504020）”联合资助。

第一作者单位 / 中国地质科学院水文
地质环境地质研究所

（本文编辑：何陈临秋）