

面向污染场地的环境修复功能材料

任重, 董元华*, 刘云

(中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室, 南京土壤研究所, 江苏 南京 210008)

摘要: 在回顾环境功能材料研究进展的基础上, 将材料按功效分为固化/稳定化材料、氧化还原剂类材料以及催化剂类材料, 重点对固化/稳定化材料进行了介绍。根据环境材料科学的发展前沿提出了污染场地环境修复功能材料的发展趋势, 并总结了功能材料开发与应用中的一些问题。

关键词: 污染场地; 功能材料; 环境修复; 地下水修复

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-2009(2011)03-0063-08

Functional Materials for Environmental Remediation of Contaminated Site

REN Zhong, DONG Yuan-hua*, LIU Yun

(Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing, Jiangsu 210008, China)

Abstract On development review, the environment functional materials were classified into solidification/stabilization, oxidation-reduction and catalyst based on efficiency. The emphasis was put on solidification/stabilization materials. According to frontier of environmental materials science, the future of the functional materials for remediation of contaminated site was described and the development and application of the functional materials were summarized.

Key words Contaminated site; Functional material; Environmental remediation; Groundwater remediation

土壤是重要的自然资源, 是人类赖以生存的基础。因此土壤生态环境的质量, 直接关系到人类的生活质量。土壤环境安全是整个生态环境安全的重要组成部分, 直接影响着整个土壤圈及人类安全。工业化进程的加速及经济的发展使废物的排放量不断增大, 使土壤和地下水的污染日益加重。如废水的排放、工业废渣和城市垃圾填埋场的泄漏、石油和化工原料的传输管线和储存罐的破损、农业灌溉等都有可能造成土壤和地下水的污染, 使紧张的水资源短缺问题更加严重^[1-3]。污染物通过口腔摄入、皮肤吸收、呼吸摄入等多种途径引起暴露吸收并危害人体健康。而当污染土壤中有害物质的含量积累到一定的风险阈值, 污染物的含量超过了土壤污染控制标准, 对作物和人体造成明显的不利影响, 要加以治理才可重新利用时, 污染土壤就变成了污染场地^[4]。

污染场地按污染源与场地性质可以分成 3 种

类型: (1) 由于废物处置或危险品溢出而直接污染的表面或者亚表面土地; (2) 由于固体废物的倾倒或者含水废物的释放而直接污染的地表水体或者沉积相; (3) 由于水体或者大气转运而二次污染的土地或者水体^[5]。

1 环境修复技术及功能材料的分类

环境修复技术是应用于污染场地的技术, 环境修复的功能材料是应用于修复技术的材料。因此污染场地的类型就决定了修复技术的采用, 而修复

收稿日期: 2011-04-23

基金项目: 中国科学院创新方向典型障碍土壤高效修复剂研发与应用基金资助项目 (KSCX2-EW-B-6), 国家农业科技成果转化基金资助项目 (2009GB24910540), 江苏省自然科学基金资助项目 (BE2009698)

作者简介: 任重 (1984-), 男, 江西贵溪人, 博士研究生, 从事环境材料及应用研究工作。

* 通讯作者: 董元华 E-mail: yhdong@issas.ac.cn

技术又决定着功能材料的应用。

污染场地通常按照污染类型可分为无机污染场地和有机污染场地。无机污染场地主要是重金属污染及营养物质如 N、P 的污染, 还有特殊的诸如放射性废料的污染。污染一般来自金属矿山开采, 电镀行业^[6], 电子废弃物的生产及处置过程中的污染物排放等^[7]。

有机污染场地通常是农业上农药的生产与使用, 工业上的有机化工原料生产与使用等过程中排

放或泄漏的有毒有害有机物质污染的场地。有机污染物种类相比无机物种类繁多, 性质更为复杂, 持久生物毒性更大^[8-9]。

污染场地的修复技术可以按修复原理分类或者按修复类型分类。

1.1 按修复原理划分

按修复原理划分的污染场地修复技术类型有物理、化学和生物 3 种, 还有多种原理结合的技术, 见表 1。

表 1 按修复原理划分的污染场地修复技术类型^[10]

Table 1 Summary of potential treatment technology for site remediation according to mechanism

原理	技术类型
物理技术	多相萃取, 碳吸附(液相碳吸附), 油水分离, 沉淀, 土壤蒸气抽提(真空抽提和蒸气抽提), 土壤清洗, 脱水, 固化/稳定化, 动电修复, 固相萃取, 蒸发, 溶剂萃取(化学气提), 过滤, 蒸气气提, 淋洗(土壤淋洗和表面活性剂淋洗), 挥发(空气、机械土壤鼓风), 磁分离, 膜分离, 高能放电, 玻璃化, 热解吸
化学技术	化学氧化(催化氧化, 过氧气体), 金属离子沉淀, 化学还原, 中和, 螯合, 脱卤, 絮凝, 离子交换, 气体燃烧, 热解
生物技术	好氧, 生物真空抽提, 生物堆积, 生物通风, 固定膜反应器, 堆肥, 微生物注射, 硝酸盐强化, 泥浆生物修复, 氮营养注射, 白腐菌法, 空气注射强化, 植物吸附等

1.2 按修复形式划分

按照修复形式分可分为原位(In-situ)修复技术和异位(Ex-situ)修复技术。原位修复技术相当于将修复或处理设备搬至污染场地, 比异位修复技术更为经济, 不需要建设昂贵的地面环境工程设施和对污染物进行远程运输, 就可以使污染物降解和减毒, 操作维护起来比较简单。原位修复技术还有一个优点就是可以对深层土壤进行修复, 可达地下含水层, 对地下水进行处理。对土壤的破坏小, 适合规模较大的土壤修复。但原位修复技术受场地自身特性的影响较大, 低渗透性和地质结构复杂的土壤实施难度较大。原位修复的周期较长, 修复效果难以达到理想状态。典型代表有土壤淋洗技术和渗透式反应墙技术(PRB)。

异位修复技术相当于将污染土壤或地下水搬至修复或处理设备所在地, 在挖掘和传质设备使用维护等方面费用较高, 但修复的周期短, 修复效率高, 可以最大程度地满足修复技术条件, 修复技术的选择面广, 通常修复效果好。

修复形式的不同, 也就决定选择的功能材料的不同。根据这些技术, 环境修复中常常用到的功能材料按功效分, 主要就有以下几大类: (1) 固化/稳定化材料: 这是应用较多, 研究且广的材料。属于物理修复技术, 对有机污染和无机污染都有效。

(2) 氧化还原剂: 通常对有污染物分解和对重金属污染物还原将其稳定化。(3) 催化剂: 通常是对于有机污染物的分解。

1.3 地下水的修复技术

地下水修复技术主要为抽出处理修复技术(R&T)和原位(In-Situ)处理技术 2 大类。而原位处理技术为空气注入(Air Sparging)修复技术(简称 AS 技术)、渗透性反应墙(Pervable Reactive Barrier)修复技术(简称 PRB 技术)、原位生物(Bioremediation)修复技术、多相抽提(MultiPhase Extraction)修复技术、原位化学修复(Chemical Treatment)技术、植物修复(Phytoremediation)技术及多种方法相结合的修复技术等^[11]。

2 固化/稳定化材料

固化/稳定化技术包括固化技术和稳定化技术。

固化技术中, 污染土壤与黏结剂可不发生化学反应, 只是机械地将污染物固封在结构完整的固态产物(固化体)中, 隔离污染土壤与外界环境的联系, 从而达到控制污染物迁移的目的。

稳定化是指将污染物转化为不易溶解, 迁移能力或毒性更小的形式实现其无害化降低对生态系统危害性的风险。

固化/稳定化材料目前应用的主要可分为天然环境矿物材料、人工材料。

2.1 天然环境矿物材料

天然环境矿物材料又可以分为硅酸盐矿物材料、磷灰石矿物材料、金属氧化物材料等。

硅酸盐矿物拥有独特的结构和优异的特性,用于修复重金属污染土壤的研究较多。常用于修复重金属污染土壤的硅酸盐矿物有:膨润土、凹凸棒石黏土、海泡石、高岭土和沸石等。膨润土作为我国乃至世界上主要的环境矿物资源之一,在土壤污染治理中发挥着重要的作用。谢正苗等^[12]在绍兴某矿区利用膨润土修复 Pb 和 Zn 复合污染土壤的研究中发现,在 pH 值为 5 膨润土与污染土壤比为 1:5 时,修复效果最佳,可达到修复土壤的目的。同时,利用膨润土和合成沸石材料吸附土壤中 Cd 等重金属,显著降低了作物根部和地上部 Cd 的浓度。适量的海泡石和高岭石也可降低土壤中重金属的有效性,孙健等^[13]通过盆栽试验研究了污染土壤中施用不同量海泡石、碳酸钙对灯心草积累 Cu、Cd、Pb 和 Zn 的影响,两种改良剂均提高了土壤 pH 值,降低了土壤中有效态重金属的含量,显著抑制了 Cu、Cd 和 Pb 向灯心草地上部的转移,降低了重金属在其地上部的积累,改善了灯心草的生长和发育,增产效果达到极显著水平。

硅酸盐矿物对有机污染物的吸附与解吸附对有机污染物的迁移行为影响较大,因此环境矿物材料对有机污染物的吸附与解吸附特征和机理的研究较多^[14]。Gianotti 等^[15]研究了 2,4,6-三氯苯和 4-氯苯酚在蒙脱石和高岭石上的吸附与脱附性能,这两种污染物在蒙脱石上的最大饱和吸附量为 10.0 mg/g 和 5.8 mg/g,在高岭石上的最大饱和吸附量为 7.3 mg/g 和 2.2 mg/g。这两种黏土矿物对亲脂性较强的 2,4,6-三氯苯的亲合力大于 4-氯苯酚。相对于高岭石,蒙脱石对这两种有机污染物的吸附能力较强,主要是由于蒙脱石具有较大的比表面积,且有机污染物能够插层进入到膨润土层间。脱附实验表明,2,4,6-三氯苯在两种黏土上的脱附率较低,仅为 4% 左右。

磷灰石矿物可用于修复 Pb 和 Cd 等重金属污染土壤,还应用于渗透式反应墙中。王立群等^[16]采用室内模拟培养的方法,研究了羟基磷灰石对土壤中 Cd 的钝化,发现 2% 的羟基磷灰石用量下,对 2 mg/kg 和 5 mg/kg 外源 Cd 的褐潮土中 Cd 的可

交换态,降低幅度皆达 45%,主要原因是羟基磷灰石比表面积较大,对土壤中可交换态 Cd 有较强的吸附能力。Laperche 等^[17]研究表明,Zn 污染土壤(37 026 mg/kg)施入磷灰石后,其生长的高粱中重金属含量明显降低,茎尖(干重)中 Pb 质量比从 170 mg/kg 下降至 3 mg/kg。XRD 和 SEM 分析结果显示,磷灰石与 Pb 形成了磷氯铅矿,降低了 Pb 在土壤中的生物有效性。Sneddon 等^[18]研究也表明,在 Pb、Zn 和 Cd 污染土壤中施加由鱼骨人工合成的磷灰石对 Pb 和 Cd 具有较强的固定能力。Quero 等^[19]利用西班牙西南部发电厂的粉煤灰合成的沸石,按每 hm^2 使用 10 000 kg~25 000 kg 的量与深度为 25 cm 的表层土混合一二年之后,由于沸石使土壤 pH 值由 3.3 升高至 7.6 从而导致土壤中 Cd、Cu、Ni 和 Zn 的移动性明显降低,原因是沸石提高了土壤的 pH 值,从而促进了土壤中黏土矿物伊利石对重金属的固定。

金属氧化物尤其是铁锰氧化物与重金属离子的相互作用是土壤化学和环境化学研究的重点之一,受到国内外专家的广泛关注^[20]。Kumpiene 等^[21]对近 5 年来土壤重金属污染修复材料的研究现状进行了分析,结果表明:土壤中 As 的固定大多采用含铁氧化物,主要是由于 As 离子可通过替代铁氧化物表面羟基而被吸附固定,同时也可形成无定形磷酸铁(III)和(或)非溶性的次生矿物。但其固定的效果因重金属离子不同而异。如针铁矿对重金属离子吸附量大小为: $\text{Cu}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Cd}^{2+}$,并对 Pb^{2+} 有较大的吸附量;而重金属离子在氧化锰表面上的吸附量为: $\text{Pb}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+}$ ^[22]。铁、铝氧化物对 Cr(VI) 的吸附量较黏土矿物大得多,其吸附量为:三水铝石 > 针铁矿 > 二氧化锰 > 高岭石^[23]。

金属氧化物与有机物通过配位体交换、静电作用力、阳离子架桥、憎水作用、熵作用、氢键作用吸附有机物^[24]。Feitosa-Feilizzola 等^[25]研究了铁、锰的氧化物对大环内酯类抗生素的吸附,铁锰氧化物对大环内酯类抗生素有较强的吸附能力,其吸附等温线符合 Freundlich 模型,且抗生素在铁锰氧化物上的吸附容量较大,其吸附机理主要是由于抗生素与铁锰氧化物表面发生了配位作用。Figueroa 等^[26]研究了氧四环素在针铁矿及赤铁矿上的吸附,发现吸附效果随着 pH 值升高而升高,pH 值为 8 处达到最高值,吸附量分别达到 $4.98 \times$

10^{-3} mmol/g 和 4.66×10^{-3} mmol/g

天然环境矿物材料有着价格低廉, 取材方便, 环境友好等诸多特点而被广泛应用。但是仍然有其功能的局限性, 所以, 研究者们会在天然材料基础上进行改性或者开发其他新型材料。

2.2 人工材料

人工材料可以包括人工合成的, 人工改性的甚至是一些农业或工业废物。近年来, 人工合成矿物在污染土壤中的应用越来越多。

人工合成沸石是研究与应用较多的材料, 可与重金属形成(氢)氧化物沉淀, 并可能进入矿物的结构之中, 有效地降低土壤中重金属的移动性和生物有效性^[27]。Czurda等^[28]研究了粉煤灰合成的沸石在渗透式反应墙中的应用, 与其他几种黏土矿物做了对比, 发现粉煤灰是较为优异的渗透式反应墙的材料。Terzano等^[29]使用粉煤灰合成沸石调理自然地农业土壤, 主要研究的是沸石材料的合成条件对沸石的矿物相组成, Si/A 比等的影响。

Lu等^[30]利用羧甲基纤维素钠制备的磷酸铁纳米材料原位固定 3 种有代表性土壤(石灰性、中性和酸性土壤)中 Cu(II) 的研究结果表明, Cu 的移动性、生物有效性皆能降低一半以上, 连续提取结果显示交换态和碳酸盐结合态 Cu 显著降低, 而残渣态 Cu 提高, 表明可能通过沉淀和吸附形成了磷酸铜矿物而降低了 Cu 的有效性, 通过 MNTAQ 模型进一步显示, 形成了 $Cu_3(PO_4)_2$ 和 $Cu_5(PO_4)_3OH$, 而导致 Cu 在酸性条件下的溶解性降低。同时人工合成磷酸铁(蓝铁矿)纳米材料应用于 Pb 污染土壤, 也显著降低 Pb 在土壤中的移动性与生物有效性, 交换态和碳酸盐结合态 Pb 显著降低, 而残渣态 Pb 提高^[31]。对于磷酸盐复合材料研究表明, 可有效地原位固定污染土壤与沉积物中的重金属元素^[30], 如 Pb、Cd、Zn 和 Cu 等重金属元素, 其固定机理为磷酸盐与重金属形成次生磷酸盐沉淀, 而其溶解常数极低, 并且不易受到环境条件的影响。经研究发现, 作为磷酸盐矿物副产品的磷酸盐黏土在 Pb 污染土壤修复中被认为具有较大的应用前景^[31]。

Olorowolabi等^[32]用针铁矿和腐殖酸改性的膨润土吸附 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} , 发现改性膨润土在 30 °C 和 50 °C 下分别对 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 有着 10 mg/g 和 16 mg/g 的吸附量。Smith 和 Jaffe^[33]用不同季铵盐表面活性剂制成不同有机膨润土, 并研究了含有

机膨润土的填埋防渗材料中苯的迁移行为, 在相同的环境条件下, 加入有机膨润土可显著延缓苯穿透防渗材料的速度, 与天然膨润土相比, 苯穿透防渗材料的时间从 4 年延迟至大约 275 年, 这样就有可能在污染物穿透防渗材料之前被降解矿化。Moon 等^[34]利用 HDTMA 改性高岭土和膨润土分别制成有机高岭土和有机膨润土, 表明苯、甲苯、乙苯和二甲苯在有机膨润土和有机高岭土上的分配系数在 45.7~583.7 和 57.0~525.1 之间。

3 氧化-还原类材料

这一类材料本身参与氧化还原反应, 材料自身为氧化还原剂。对于有机污染场地, 常常添加氧化剂将有机物氧化为 CO_2 、 H_2O 等最终产物。常用的化学氧化剂有臭氧、双氧水及芬顿试剂、高锰酸钾、二氧化氯等^[35]。Mino等^[36]在含有 2,7-DCDD 的土壤中加入 $Fe^{3+}-H_2O_2$ (类似芬顿试剂), 30 min 内 DCDD 几乎完全降解, 降解的中间产物包括 4-氯-邻苯二酚, 与担子菌对 DCDD 的代谢途径较为类似。而对于重金属等无机污染场地, 常常添加还原剂将其还原为更为稳定的状态。Warren等^[37]在康沃尔郡的砷污染场地施加硫酸亚铁, 发现 0.5% 的施加量可以降低 As 32% 的生物有效性, 而更高的施加量则没有得到更好的效果。并且发现施加粒径较小的铁颗粒 (< 2.5 μm) 同样可以降低砷的生物有效性 17%。

4 催化剂类修复材料

催化剂类修复材料主要面对有机污染场地, 如被有机农药, 化学工业原料等 POPs 污染的场地。按催化的反应类型可分为催化氧化与催化还原类材料。但与氧化还原类材料不同的是, 催化剂类材料自身结构不发生永久性改变。

发生在土壤表层的光降解反应是土壤中各种有机污染物的一个重要降解途径。有机物在土壤中的光降解受到光照强度、土壤的组成和理化性质、有机污染物的性质及其各种环境因素的综合作用。目前, 研究各种光敏剂对持久性有机污染物在大气和水中的光催化降解作用已有大量的报道。潘淑颖等^[38]通过选用添加适量滴滴涕 (DDT) 的棕壤土, 以紫外灯为光源进行光催化降解实验, 发现投加铁粉、 TiO_2 对土壤中 DDT 的降解速率有明显的提高; 溶解性有机质、 Fe_2O_3 、全元素肥料混

合溶解性有机质对 DDT 的光催化降解效果略有提高, 而单独加入全量元素肥料几乎对降解率没有影响。DDT 的光催化降解率随着土层深度的增加而降低。定期翻动土壤可以有效提高 DDT 的光催化降解率。

黄冠焱等^[39]选用纳米 MnO_2 为催化剂, 在密封体系中研究了微波诱导催化反应对 PCB77 污染土壤的修复效果。仅微波辐射条件下, PCB77 的去除率随着辐射时间的增加而提高, 10 min 趋于平衡。此时, 在加入 8 mol/L H_2SO_4 体系中 PCB77 可去除 50%; 在加入水的体系中, 去除率约为 20%; 而在加入 10 mol/L NaOH 或无水体系中去除率几乎为 0。微波诱导 MnO_2 催化去除 PCB77 的效果最好, 反应 1 min 去除率高达 90% 以上, 而 Fe_2O_3 、 CuO 和 Al_2O_3 的催化去除效果较差。在微波诱导 MnO_2 催化条件下, 随着 H_2SO_4 溶液从 1 mol/L 增加到 8 mol/L, PCB77 的去除率从 37.0% 增加到 98.5%, 且 H_2SO_4 溶液作用为酸化。

因催化类材料通常是利用外加能源如微波, 紫外光等作用于污染物, 而土壤体系目前难以达成这样的条件, 所以相比广泛应用于大气和水体中催化类材料, 污染场地的研究较少。

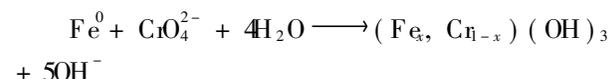
5 地下水修复的功能材料

地下水修复中, 只有渗透性反应墙技术中使用功能材料。

零价铁 (ZVI) 是目前地下水修复技术主要使用的一种场地修复还原性材料, 被广泛应用于渗透式反应墙技术当中。因零价铁对 $Cr(VI)$ 的污染修复效率非常高, 应用中常常 $Cr(VI)$ 污染地下水为目标, 此时零价铁作为一种还原修复材料。

Astup 等^[40] 渗透性反应墙研究, 以零价铁, 膨润土及沙子的混合填料处理高 pH 值, 高盐度的含 $Cr(VI)$ 粉煤灰渗滤液, 发现 25 mg/L 的 $Cr(VI)$ 被降到了低于检出限 (0.0025 mg/L), 效果非常显著。在美国北卡罗来纳伊莉莎白市的零价铁渗透式反应墙从 1996 年运行到 1999 年, 发现修复后的地下水 $Cr(VI)$ 浓度低于检测限 (< 0.01 mg/L), 更低于出水标准 (< 0.1 mg/L)^[41]。

去除反应机理为:



Moon 等^[42] 使用直流电联合渗透式反应墙技

术 (PRB-DC), 通过对比, 发现直流电与零价铁材料联合使用可以得到六倍于零价铁的效果。Lien 等^[43] 做了零价铁吸附地下水中 $As(III)$ 的模拟 PRB 实验, 发现零价铁对砷的去除能力大约为 7.5 mg As/g Fe, 而根据 XRD 分析得出砷是由绿锈的吸附以及在铁表面的共沉积被去除的。

除了零价铁, Conea 等^[44] 使用磷灰石填料的渗透式反应墙处理含有 Zn, Pb, Cd, Cu, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的地下水, 发现形成了磷氯铅矿, 处理后的 Cd 和 Pb 低于检测限 (2 μ g/L), 而 Zn 降低到了接近背景值 (大约 2 μ g/L), SO_4^{2-} 降低至 100 mg/L ~ 200 mg/L, NO_3^- 降低到低于检测限 (50 μ g/L), 非常有效。

目前投入实用的地下水修复的功能材料主要是零价铁和磷灰石, 其他功能材料用于渗透式反应墙技术还有待开发与验证。

6 环境修复的功能材料的发展趋势

6.1 废物回用材料

废物利用意味着更高的环境修复效率及更加廉价的原料^[45]。

Anirudhan 等^[46] 用 DMAHP 对木质纤维残渣进行改性, 得到的吸附剂对磷有着较高的吸附容量, 达到 32.53 mg/g 并且吸附的磷可以通过 0.1 mol/L NaOH 进行再生。Namasiyayan 等^[47] 用成分为 $Fe(III)/Cr(III)$ 氢氧化物的工业废物, 发现其对磷的吸附量达到 6.5 mg/g 符合二级动力学方程, 最优 pH 值为 4.0 共存的 VO_3^- 和 SeO_3^{2-} 对磷的吸附影响较大。

但是废物的回用有可能造成二次污染, 需要在实际应用中采取更严密的工艺流程^[48]。

6.2 纳米化及新型纳米材料

根据纳米尺寸效应, 球形颗粒的表面积与直径的平方成正比, 其体积与直径的立方成正比, 故其比表面积 (表面积/体积) 与直径成反比。随着颗粒直径变小, 比表面积将会显著增大, 说明表面原子所占的百分数将会显著地增加。因此纳米矿物学特征与一般宏观晶体的矿物学特征有很大的差异, 这些奇妙的矿物纳米效应在净化污染物方面有着不可替代的独特作用^[49]。

Chen 等^[50] 发现实验制备的纳米针铁矿和纳米赤铁矿不但呈现出一定的光催化活性, 而且对 Cu^{2+} 有着较好的吸附效果, 分别达到 149.25 mg/g

和 84.46 mg/g

而且在零价铁的修复技术中, 纳米零价铁 ($nZVI$) 是一个发展趋势, 并因其修复的高效性得到广泛的研究^[51]。

随着材料化学的发展, 一些新材料如纳米碳管^[52]、MOF(金属-有机骨架材料)^[53]、瓜环^[54-55]、有序介孔材料^[56]等在水污染处理方面的研究已经崭露头角并且拥有其良好的特性。

6.3 生物合成/矿化材料

生物矿化 (Bioinspired)^[57] 材料是材料科学研究的前沿^[58], 强调了材料的仿生形成过程, 研究和模拟天然生物材料的构筑和解构过程的基本规律。通过生物矿化的研究提出了生物活性材料及生物启迪材料等多种新概念, 为仿生材料的设计和制备提供新的途径。

与自然界中形成的一般矿物相比, 生物矿物主要特性有^[59]:

(1) 结构上的高度有序使得生物矿物具有极高的强度和良好的断裂韧性;

(2) 生物矿物一般具有确定的晶体取向;

(3) 矿物质与有机基质的相互作用;

(4) 矿物质在整个生物代谢过程中形成, 并参与代谢过程。

祝春水等^[60]以铁细菌生物矿化得到的天然针铁矿为材料, 进行了吸附含铬模拟废水的实验, 在 3 h 时 $Cr(III)$ 的吸附率达到 98.8%。吸附了 $Cr(III)$ 的针铁矿用于二次吸附仍然具有较高的吸附率, 为 83.8%。研究还发现, $Cr(III)$ 在针铁矿上的吸附不均匀, 与文献报道的情况不同。

7 结语

环境矿物材料应用于土壤环境修复研究取得了重要进展, 但其研究成果大多处于实验室和田间试验阶段, 许多方面仍待深入研究。往往都是将之前在大气污染、水污染中使用过的材料用于场地修复, 而且一般污染场体系较为复杂, 因此实际应用效果、修复机制、影响因素等方面研究相对水与大气体系更难研究, 但是这是评估材料的重点。

和大气污染及水污染不同, 对于场地修复, 场地本身的特性如 pH 值, 有机质组成, 矿物组成, 土壤类型等等对各种功能材料的修复效果都有着非常大的影响。新材料的使用及多种材料的复合使用都必须更多地考虑这一点。因此场地修复的功

能材料需要更多地实际应用与筛选, 用更全面的评估手段来衡量材料的适用范围。需要从实际应用角度出发, 开展工程应用的中试和示范工程研究, 并对其修复效果及其生态环境效应进行追踪评价, 建立有关污染土壤修复工程实施技术规范。

[参考文献]

- [1] 赵勇胜. 地下水污染场地污染的控制与修复 [J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2007, 28(2): 303-310
- [2] 张帆, 蒋宁俊. 土壤重金属污染的工程危害及修复方法 [J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(4): 58-60
- [3] 史贵涛, 陈振楼, 李海雯, 等. 城市土壤重金属污染研究现状与趋势 [J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(6): 9-12
- [4] 易爱华, 黄启飞, 张增强, 等. 我国 POPs 污染场地的分类及管理对策研究 [J]. 环境与可持续发展, 2007, 32(1): 1-4
- [5] 耿春女, 李小平, 罗启仕. 污染场地土壤修复导则分析及启示 [J]. 上海环境科学, 2009, 28(2): 66-71
- [6] 李健, 张惠源, 尔丽珠. 电镀重金属废水治理技术的发展现状 (I) [J]. 电镀与精饰, 2003, 25(3): 36-38
- [7] 王鹏. 电子废弃物的污染防治与资源化 [J]. 中国资源综合利用, 2005, 24(9): 30-34
- [8] 燕永利, 陈杰璐, 张宁生, 等. 地下土壤、水中 DNAPLs 污染的修复技术研究进展 [J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(5): 38-42
- [9] 李存雄, 方志青, 张明时, 等. 贵州省部分地区土壤中酞酸酯类污染现状调查 [J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(1): 33-36
- [10] 谷庆宝, 郭观林, 周友亚, 等. 污染场地修复技术的分类、应用与筛选方法探讨 [J]. 环境科学研究, 2008, 21(2): 197-202
- [11] 张文静, 董维红, 苏小四, 等. 地下水污染修复技术综合评价 [J]. 水资源保护, 2006, 22(5): 1-5
- [12] 谢正苗, 俞天明, 姜军涛. 膨润土修复矿区污染土壤的初探 [J]. 科技通报, 2009, 25(1): 109-113
- [13] 孙健, 铁柏清, 周浩, 等. 不同改良剂对铅锌尾矿污染土壤中灯心草生长及重金属积累特性的影响 [J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(3): 637-643
- [14] ZHU L Z, CHEN B L. Sorption behavior of p-nitrophenol on the interface between anion exchange organobentonite and water [J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(14): 2997-3002
- [15] GIANOTTI V, BENZIM, CROCE G, et al. The use of clays to sequester organic pollutants: Leaching experiments [J]. Chemosphere, 2008, 73(11): 1731-1736
- [16] 王立群, 罗磊, 马义兵, 等. 不同钝化剂和培养时间对 Cd 污染土壤中可交换态 Cd 的影响 [J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(6): 1098-1105
- [17] LAPERCHE V, LOGAN T J, GADDAM P, et al. Effect of ap

- atite amendments on plant uptake of lead from contaminated soil [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(10): 2745–2753.
- [18] SNEDDON IR, ORUEETXBARRIA M, HODSON M E, et al Use of bone meal amendments to immobilise Pb, Zn and Cd in soil: A leaching column study [J]. *Environmental Pollution*, 2006, 144(3): 816–825.
- [19] QUEROL X, ALASTUEY A, MORENO N, et al Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolite material synthesized from coal fly ash [J]. *Chemosphere*, 2006, 62(2): 171–180.
- [20] 王强, 卜锦春, 魏世强, 等. 赤铁矿对砷的吸附解吸及氧化特征 [J]. *环境科学学报*, 2008, 28(8): 1612–1617.
- [21] KUMPIENE J, LAGERKVIST A, MAURICE C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments: A review [J]. *Waste Management*, 2008, 28(1): 215–225.
- [22] 高平, 申俊峰, 赵瑞华, 等. *环境矿物材料* [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 273.
- [23] 桂新安, 杨海真, 王少平, 等. 铬在土壤中的吸附解吸研究进展 [J]. *土壤通报*, 2007, 38(5): 1007–1012.
- [24] 郭瑾, 马军, 刘嵩, 等. 天然有机物在氧化铝表面的吸附机理研究 [J]. *环境科学学报*, 2006, 26(1): 111–117.
- [25] FEITOSA-FEILIZOLA J, HANNA K, CHRON S. Adsorption and transformation of selected human used macrolide antibacterial agents with iron (III) and manganese (IV) oxides [J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(4): 1317–1322.
- [26] FIGUEROA R A, MACKAY A A. Sorption of oxytetracycline to iron oxides and iron oxide-rich soils [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(17): 6664–6671.
- [27] TERZANO R, SPAGNUOLO M, MEDICI L, et al Microscopic single particle characterization of zeolites synthesized in a soil polluted by copper or cadmium and treated with coal fly ash [J]. *Applied Clay Science*, 2007, 35(1): 128–138.
- [28] CZURDA K A, HAUS R. Reactive barriers with fly ash zeolites for in situ groundwater remediation [J]. *Applied Clay Science*, 2002, 21(1): 13–20.
- [29] TERZANO R, SPAGNUOLO M, MEDICI L, et al Zeolite synthesis from pre-treated coal fly ash in presence of soil as a tool for soil remediation [J]. *Applied Clay Science*, 2005, 29(2): 99–110.
- [30] LIU R Q, ZHAO D Y. In situ immobilization of Cu(II) in soils using a new class of iron phosphate nanoparticles [J]. *Chemosphere*, 2007, 68(10): 1867–1876.
- [31] LIU R Q, ZHAO D Y. Reducing leachability and bioaccessibility of lead in soils using a new class of stabilized iron phosphate nanoparticles [J]. *Water Research*, 2007, 41(12): 2491–2502.
- [32] OLU-OWOLABIB I, POPOOLA D B, UNUABONAN E I. Removal of Cu²⁺ and Cd²⁺ from Aqueous Solution by Bentonite Clay Modified with Binary Mixture of Goethite and Humic Acid [J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2010, 211(1–4): 459–474.
- [33] SMITH J A, JAFFE P R. Benzene transport through landfill liners containing organophilic bentonite [J]. *Journal of Environmental Engineering-Asce*, 1994, 120(6): 1559–1577.
- [34] MOON C H, LEE J Y, OH B T, et al Organically modified low-grade kaolin as a secondary containment material for underground storage tanks [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2007, 29(4): 271–280.
- [35] 刘志全, 石利利. 英国的污染土地风险管理与修复技术 [J]. *环境保护*, 2005, 33(10): 69–73.
- [36] MINO Y, MORIYAMA Y, NAKATAKE Y. Degradation of 2,7-dichlorodibenzop-dioxin by Fe³⁺-H₂O₂ mixed reagent [J]. *Chemosphere*, 2004, 57(5): 365–372.
- [37] WARREN G P, ALLOWAY B J, LEPP N W, et al Field trials to assess the uptake of arsenic by vegetables from contaminated soils and soil remediation with iron oxides [J]. *Science of the Total Environment*, 2003, 311(1): 19–33.
- [38] 潘淑颖, 高宝玉, 岳钦艳, 等. 光催化降解表土层中 DDT 的影响因素研究 [J]. *中国农学通报*, 2008, 24(10): 515–520.
- [39] 黄冠焱, 赵玲, 董元华. 微波诱导金属氧化物去除模拟污染土壤中的 PCB77 [J]. *环境科学*, 2009, 30(8): 2402–2407.
- [40] ASTRUP T, STIPP S L, CHRISTENSEN T H. Immobilization of chromate from coal fly ash leachate using an attenuating barrier containing zerovalent iron [J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(19): 4163–4168.
- [41] PULSR W, BLOWES D W, GILHAM R W. Long-term performance monitoring for a permeable reactive barrier at the U. S. Coast Guard Support Center, Elizabeth City, North Carolina [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1999, 68(1): 109–124.
- [42] MOON J W, MOON H S, KIM H, et al Remediation of TCE-contaminated groundwater using zerovalent iron and direct current: experimental results and electron competition model [J]. *Environmental Geology*, 2005, 48(6): 805–817.
- [43] LIEN H L, WILKIN R T. High-level arsenite removal from groundwater by zerovalent iron [J]. *Chemosphere*, 2005, 59(3): 377–386.
- [44] CONEA J L, WRIGHT J. An apatite II permeable reactive barrier to remediate groundwater containing Zn, Pb and Cd [J]. *Applied Geochemistry*, 2006, 21(8): 1288–1300.
- [45] 俞挺, 沈东旭, 杨程, 等. 铝盐污泥回收研究进展 [J]. *环境监测管理与技术*, 2009, 21(2): 45–52.
- [46] ANIRUDHAN T S, NOELNE B F, MANICHAR D M. Phosphate removal from wastewaters using a weak anion exchanger prepared from a lignocellulosic residue [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(8): 2740–2745.
- [47] NAMASWAMYAM C, PRATHAP K. Recycling Fe(III)/Cr(III) hydroxide: an industrial solid waste for the removal of phosphate from water [J]. *Journal of Hazardous Materials*

- 2005, 123(1): 127-134.
- [48] 彭涛, 陈蕾. 扬州古运河底泥重金属污染潜在生态危害评价[J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(2): 41-43
- [49] 鲁安怀. 环境矿物材料基本性能——无机界矿物天然自净化功能[J]. 岩石矿物学杂志, 2001, 20(4): 371-381
- [50] CHEN Y H, LI F A. Kinetic study on removal of copper(II) using goethite and hematite nano-photocatalysts[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 347(2): 277-281
- [51] BARMES R J, RIBA O, GARDNER M N, et al. Inhibition of biological TCE and sulphate reduction in the presence of iron nanoparticles[J]. Chemosphere, 2010, 80(5): 554-562
- [52] GAMWELTNER G, NIEDERBERGER M. Organic chemistry in inorganic nanomaterials synthesis[J]. Journal of Materials Chemistry, 2008, 18(11): 1171-1182
- [53] HAQUE E, LEE J E, JANG I T, et al. Adsorptive removal of methyl orange from aqueous solution with metal-organic frameworks porous chromium-benzenedicarboxylates[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 181(1): 535-542
- [54] KARCHER S, KORMMULLER A, JEKEL M. Cucurbituril for water treatment Part I: Solubility of cucurbituril and sorption of reactive dyes[J]. Water Research, 2001, 35(14): 3309-3316
- [55] KORMMULLER A, KARCHER S, JEKEL M. Cucurbituril for water treatment Part II: Ozonation and oxidative regeneration of cucurbituril[J]. Water Research, 2001, 35(14): 3317-3324
- [56] DENG Y H, QI D, DENG C, et al. Superparamagnetic high magnetization microspheres with an Fe₃O₄@SiO₂ core and perpendicularly aligned mesoporous SiO₂ shell for removal of microcystins[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(1): 28-29
- [57] BGEUM G, RANA R K, SINGH S, et al. Bioinspired silicification of functional materials: Fluorescent monodisperse mesostructure silica nanospheres[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(2): 551-556
- [58] CHEN C L, ROSIN L. Peptide based methods for the preparation of nanostructured inorganic materials[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(11): 1924-1942
- [59] 黄磊, 杨永强, 李金洪. 生物矿化研究现状和展望[J]. 地质与资源, 2009, 18(4): 317-320
- [60] 祝春水, 孙振亚, 龚文琪, 等. 生物矿化针铁矿吸附铬的机理探讨[J]. 环境污染与防治, 2007, 29(3): 178-181.

• 简讯 •

北极气候变暖极有可能改变生态系统

《美国国家地理》消息 由于北极气候变暖,大量永冻土带融化,流入海洋。自 2000 年以来,数十名科学家便对大约 6 万英里(约合 10 万 km)——占整个北极海岸线的 25% 左右——北极海岸线进行研究。新研究发现,北极部分地区的永久冻结带每年遭侵蚀的程度最多达到 100 英尺(约合 30 m)。拉普帖夫海、东西伯利亚和波弗特海沿岸的永冻土带遭侵蚀情况最为严重。

德国波茨坦阿尔弗雷德·瓦格纳极地海洋研究所地貌学家休斯·兰特乌特表示,永冻土海岸长大约 24 万英里(约合 40 万 km),占地球海岸的三分之一左右。自上一个冰河时代以来,周围数百公里的海冰让很多永冻土海岸保持较为稳定的状态,但在温度不断升高的北极,冰覆盖量不断减少。兰特乌特说:“这些海岸一年中的绝大多数时间都受到海冰的保护,如果海冰覆盖量减少,遭侵蚀程度将更为严重。”

摘自 www. jshb. gov. cn 2011-05-16

欧盟考虑全面禁用塑料袋

新华网消息 欧盟委员会日前宣布,正考虑在欧盟范围内全面禁止使用塑料袋,以阻止生态环境进一步恶化。

欧盟委员会说,将就对塑料袋征收特别税和在欧盟全面禁止使用塑料袋等多种方案与相关部门进行磋商,以便拿出最终办法。欧盟委员会负责环境事务的委员亚内兹·波托奇尼克在一份声明中指出,50 年前,人们还不知一次性塑料包装袋为何物,而如今,人们几乎无时无刻不在使用这种会在几十年内给环境造成伤害的东西,这种状况应该改变了。

此外,从现在起到 2011 年 8 月份,欧盟委员会也会通过互联网,就提高生物降解包装品的认知度和强化包装材料生物降解性能的规定征求普通民众意见。

目前,只有部分欧盟成员国在商店里不再提供免费的购物塑料包装袋或干脆禁止使用,但在全欧盟范围内尚没有相关的统一规定。欧盟的有关统计显示,每个欧盟公民每年平均耗费约 500 个塑料袋,其中绝大部分是一次性使用的。2008 年,欧盟总共生产了 340 万 t 各类塑料袋,相当于 200 多万辆私人小汽车的重量。而数量如此庞大的塑料袋中,绝大部分的最终归宿是海洋。

摘自 www. jshb. gov. cn 2011-05-26