

• 微量物质在环境中的迁移及影响 •

锐钛型纳米二氧化钛吸附Tl(I)的性能研究

邓红梅¹, 王耀龙^{1,2}, 刘涛³, 陈永亨¹

1. 广州大学 环境科学与工程学院, 广州 510006; 2. 华南师范大学 化学与环境学院, 广州 510006;
3. 广州大学 土木工程学院, 广州 510006

铊(Tl)是分散、稀有重金属,具有生物蓄积性,是世界上公认的13种优先控制的金属污染物之一。我国于2011年已正式将毒害重金属元素Tl列入《重金属污染综合防治“十二五”规划》中重点防治对象之一。近年来,由于含Tl资源的开发及利用过程中向环境排放大量的Tl,造成了严重的区域性Tl污染。Tl有两种价态(Tl⁺和Tl³⁺),Tl⁺活性更强;Tl在土壤中主要以Tl⁺存在。吸附过程通常是污染物在土壤—水环境中归宿的主要支配因素,影响和决定着污染物的最终归宿。纳米TiO₂具有比表面积大、表面活性大、分散性能好、超细粒径小、来源广泛等优点,已成为常用的吸附剂之一。它对许多金属离子具有很强的吸附能力。

本文以火焰原子吸收法为测定手段,研究了锐钛型纳米二氧化钛(R-TiO₂)对Tl(I)的吸附特性。

结果表明,在pH(2-10)范围内,R-TiO₂对Tl(I)的吸附率随pH的增加而增加,在pH=10时,吸附率达到99.5%,吸附容量为21.1mg/g。R-TiO₂的等电点为6.2,当溶液pH>6.2时,R-TiO₂对阳离子吸附性能较

好。随Tl(I)初始浓度增加,R-TiO₂吸附量增加明显。对R-TiO₂吸附Tl(I)的实验结果进行Langmuir、Freundlich拟合,效果都很好(R²=1)。在研究温度范围内(288-318K),随着温度的升高,Tl(I)的吸附量随之减小。这说明Tl(I)与R-TiO₂的相互作用是放热的,高温不利于吸附。温度升高,导致Tl(I)热运动增强,结果对吸附不利。随着吸附时间增加,吸附率不断增大,在30min内可达到吸附平衡。离子强度是影响R-TiO₂吸附Tl(I)的主要因素之一。离子强度的增加造成吸附率的下降,下降幅度达60%。可能是支持电解质的阳离子参与了表面反应,吸附行为受离子强度影响被认为是非专性吸附(外层络合)的重要判据。随着固液比的增大(1.25-50g/L),在pH=5时,R-TiO₂对Tl(I)的吸附率从7.5%增加到76.3%,而单位质量上的R-TiO₂的吸附量从2.9mg/g降到0.73mg/g。实验证明,R-TiO₂是一种经济廉价高效的吸附材料。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No.41170399)

• 微量物质在环境中的迁移及影响 •

广西五一多金属矿尾砂剖面中重金属的赋存形态研究

付志平^{1,2}, 张国平¹, 李玲¹, 李海霞^{1,2}, 欧阳小雪^{1,2}

1. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;
2. 中国科学院大学, 北京 100049

矿山资源开采过程中产生的尾矿,经过风化氧化后,会形成大量的酸性矿山废水(AMD)。酸性矿山废水以其低pH值,高含量的重金属和有毒元素,对周边地表水、地下水以及土壤造成严重污染。学者们对酸性矿山废水产生机制做了大量的研究。当尾矿长期暴露于水和空气中后,尾砂中硫化物矿物如黄铁矿、辉锑矿等被逐渐氧化,释放SO₄²⁻,同时尾砂pH降低,与水接触后,形成酸性矿山废水,其中伴随着高浓度的SO₄²⁻和重金属

元素,进入到土壤和水中。尾矿中重金属的存在形态对其在水及土壤中的迁移、转化,有极其重要的作用。本文以广西南丹五一多金属矿尾砂剖面不同深度样品为研究对象,测定了尾砂pH、重金属含量、总硫含量以及赋存形态,研究尾砂不同深度重金属存在形态向周边环境潜在迁移的能力。

本文中尾砂中主要有害元素浓度范围为:As: 3234~42737 mg/kg,平均值为11293 mg/kg;Sb: 74~680

mg/kg, 平均值348 mg/kg; Pb: 76~738 mg/kg, 平均值342 mg/kg; Zn: 99~2268 mg/kg, 平均值1061 mg/kg。尾砂剖面表面样品呈现棕红色, 往下颜色逐渐变为灰棕色。尾砂pH范围为2.30~4.05, 平均值3.47; 总硫含量为5.7~22.6%, 平均14.9%, 可见这些尾砂已被不同程度氧化, 硫含量减少, pH值降低至酸性。而表面样品中总硫含量为5.7%, pH仅为2.30, 因此表面样品与空气和水充分接触后, 风化氧化最严重, 重金属释放最强烈。

尾砂中的重金属元素以各种形态存在。不同赋存形态的重金属在环境中的迁移性, 活动性及生物可利用性也各不相同。本文采用Dold连续提取法对不同深度尾砂重金属的赋存形态进行研究。结果表明, 表面尾砂与下层尾砂重金属元素赋存形态明显不同。表面尾砂中重金属原生硫化物态和次生硫化物态明显低于下层尾砂, 而易于迁移到环境中的水溶态、可交换态、羟基铁氧化态和铁氧化态却显著增加。下层尾砂则主要以原生硫化物态和次生硫化物态存在。可见表面尾砂发生了剧烈的风化氧化过程, 硫化物被氧化后释放As、Sb、Pb、Zn等有害元素。As在表面尾砂中主要存在于铁氧化态

(46.7%)和羟基铁氧化态(37.8%), 而在下层尾砂中, As则主要以原生硫化物态(88.4~96.5%)存在, 如砷黄铁矿, 雌黄等, 说明砷黄铁矿等硫化物矿物被氧化后, As与铁锰氧化物发生吸附和共沉淀作用, 最终以铁锰氧化物形式存在。Sb在表面尾砂中被氧化后, 主要赋存形态为羟基铁氧化态(21.8%)、铁氧化态(33.4%)和残渣态(32.9%), 而下层尾砂中仍以辉锑矿等原生硫化物矿物为主, 比例为43.8~81.3%。Pb在表面尾砂中主要存在于水溶态(14.1%)、可交换态(48.3%)、羟基铁氧化态(15.4%)和铁氧化态(13.1%)。尾砂中方铅矿等硫化物矿物被氧化后, 释放的Pb吸附于铁锰氧化物和粘土矿物上, 并且在低pH值情况下, 溶解进入水中, 随酸性矿山废水进入到环境中, 而下层尾砂虽然pH也均为酸性, 受到一定程度氧化, 但仍以原生硫化物态(63.1~79.5%)为主。Zn在表面尾砂中主要以残渣态(71.6%)存在, 在低pH值条件下, Zn在水溶态(15.9%)中也占有一定比例。下层尾砂中, Zn则主要存在于原生硫化物态(38.9~76.1%)和次生硫化物态(13.4~25.7%)中。

• 微量物质在环境中的迁移及影响 •

广东家庭室内溴代阻燃剂的更替及其人体暴露

管玉峰, 涂秀云

华南师范大学 化学与环境学院 广州 510006

BDE209是全球市场上用途最广的溴代阻燃剂之一。但因其具有的持久、长距离迁移及人体健康负作用等潜在危害特性, 受到世界的关注, 并已在欧美等被禁用或限制使用。而DBDPE (decabromodiphenyl ethane) 与BDE209结构近似, 且性质更加优异, 成为目前我国市场上BDE209主要的替代品, 已被广泛用在电子电器、电线、纺织等的纤维和聚酯材料中。

对广东省韶关、清远等11个地区家庭室内飞尘样溴代阻燃剂的检测结果显示, DBDPE和BDE209在所有样中都有检出, 且具有较高的残留水平。所有样品中, DBDPE/BDE209的比值范围为1.70~194 (平均值为26.3), 表明居民家庭室内飞尘DBDPE的残留量已经超过BDE209, DBDPE阻燃产品可能已在广东省被广泛使用。

为进一步揭示DBDPE替代BDE209的过程, 当前研究针对采集的房龄在3~12年间的室内样品数据进行了解析, 结果显示, DBDPE与DBDPE/BDE209显示正相关

($R^2=0.3$), 而BDE209与DBDPE/BDE209为负相关性($R^2=0.05$)。揭示DBDPE/BDE209的比值可能不是保持着相对稳定增大, 即某些家庭室内DBDPE与BDE209的含量同步增长, 而另一些家庭可能因新购置了大量高档产品等, 室内BDE209虽变化不大, 但DBDPE却快速增多。这种情况在韶关、清远、肇庆及河源等地区尤为明显, 可能与近年当地经济的快速增长, 居民购置生活消费品量的快速增长有关。

DBDPE和BDE209都具有相对较高的亲脂性和颗粒吸附性, 可通过进食、呼吸、皮肤接触等途径进入人体, 带来人体的健康风险。DBDPE、BDE209等溴代化合物的人体暴露量(I_e , ng/kg·day)可通过以下公式评估:

$$I_e = \text{BIO} \times C_{\text{dust}} \times IR \times T_{\text{day}} \times CF/BW$$

这里 C_{dust} 为飞尘中目标化合物浓度 (ng/g); IR 为人体对飞尘的日摄入量 (mg/day); BIO 为DBDPE和BDE209的生物有效性; T_{day} 为时间 (day), 成人和儿童