

纳米零价铁原位修复地下水重金属污染的效能及环境影响评估

金林英

浙江兴拓生态环境有限公司 浙江 杭州 311200

摘要: 在工业化迅猛发展的当下,地下水重金属污染问题日益凸显,已然成为威胁生态环境与人类健康的重大隐患。纳米零价铁以其独有的物理化学特性,在地下水重金属污染原位修复领域展现出巨大的应用潜力。本文全面且深入地探究了纳米零价铁原位修复地下水重金属污染的效能,系统分析其对环境多层面的影响,并对相关环境影响评估方法进行综述,期望能为该技术的完善、优化以及广泛推广提供坚实的理论支撑。

关键词: 纳米零价铁;地下水;重金属污染

1 引言

地下水作为重要的饮用水源与生态系统的关键组成部分,其质量直接关乎人类健康与生态平衡。汞(Hg)、镉(Cd)、铅(Pb)、铬(Cr)等重金属,因其毒性强、不可生物降解且易在生物体内富集的特性,成为地下水污染的主要污染物。传统的地下水重金属污染修复方法存在成本高、效率低、易造成二次污染等弊端,难以满足实际需求。纳米零价铁(nZVI)作为一种新型高效修复材料,粒径通常在1-100 nm之间,具有比表面积大、反应活性高、还原能力强等优势,为地下水重金属污染原位修复开辟了新路径。

2 纳米零价铁原位修复地下水重金属污染的效能

2.1 作用原理

纳米零价铁对地下水重金属污染的修复,主要依赖其强还原性与高比表面积所引发的一系列复杂而协同的作用机制。从电化学角度来看,零价铁自身拥有较低的标准电极电位($Fe^0/Fe^{2+} = -0.44 V$),这一特性使得它在与高价态重金属离子接触时,能够自发地发生氧化还原反应,将高价态重金属离子还原为低价态或者金属单质。以铬污染修复为例,地下水中的Cr(VI)具有强氧化性与高毒性,对人体健康危害极大,而纳米零价铁能够迅速将其还原为Cr(III),实现毒性与迁移性的双重降低。

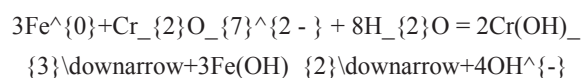
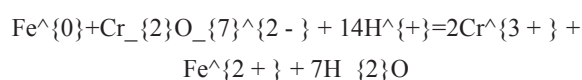
在纳米零价铁的表面,存在着一层铁氧化物层。当处于水溶液环境中时,该铁氧化物层会发生水解和络合反应,在其表面生成大量的羟基(-OH)等活性位点。这些丰富的活性位点能够通过吸附、离子交换等多种方式与重金属离子紧密结合,如同一个个“吸附陷阱”,进一步促进了重金属从地下水中的去除。例如,在对铅污染的修复过程中,纳米零价铁表面的活性位点能够有效吸附 Pb^{2+} ,增强了修复效果。

此外,纳米零价铁与水之间的化学反应也不容忽视。反应过程中会产生氢气(H_2),而氢气不仅可以作为额外的还原剂参与到重金属的还原进程中,还能在整个反应体系中形成微电场。这一微电场的存在,能够显著增强离子在溶液中的迁移能力,加速离子间的碰撞与反应速率,从而全方位提升纳米零价铁对地下水重金属污染的修复效能。

2.2 对不同重金属的修复效能

2.2.1 铬污染修复

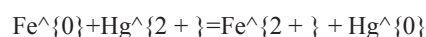
铬在地下水中主要以Cr(III)和Cr(VI)两种价态存在,其中Cr(VI)具有强氧化性与高毒性,对人体健康危害极大。纳米零价铁能够快速将Cr(VI)还原为Cr(III)。研究表明,在适宜条件下,纳米零价铁对Cr(VI)的去除率可达95%以上。其反应过程如下:



生成的Cr(III)在碱性条件下会形成 $Cr(OH)_3$ 沉淀,从而从地下水去除。

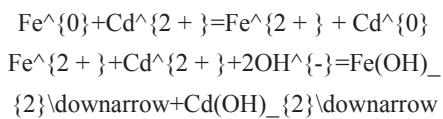
2.2.2 汞污染修复

汞在地下水中以 Hg^{2+} 等形式存在,纳米零价铁可将其还原为 Hg^0 。 Hg^0 具有挥发性,能够从水体中逸出,从而降低地下水中汞的含量。同时,部分 Hg^0 会被纳米零价铁表面吸附,进一步减少汞的迁移。研究显示,纳米零价铁对汞的去除率可稳定在80%-90%之间,且在较宽的pH值范围(4-9)内均能保持良好修复效果。其主要反应为:



2.2.3 镉污染修复

镉是一种对人体肾脏、骨骼等重要器官具有严重损害的重金属。纳米零价铁对镉污染的修复机制主要包括还原作用、表面吸附以及共沉淀作用。在还原过程中，纳米零价铁将 Cd^{2+} 还原为 $\text{Cd}(0)$ ；而其表面丰富的活性位点以及反应过程中产生的铁氧化物和氢氧化物等物质，能够通过表面吸附和共沉淀的方式，进一步促进镉从地下水中的去除。实验表明，在初始镉浓度为 10 - 100 mg/L 的条件下，纳米零价铁能够在较短的时间（2 - 4 h）内将镉浓度降低至国家地下水质量标准以下，去除率高达 98% 以上。相关反应如下：



在某实际镉污染地下水修复项目中，通过向污染区域注入纳米零价铁悬浮液，经过 3 小时的反应，地下水中镉的浓度从初始的 80 mg/L 降低至 0.1 mg/L 以下，远远低于国家规定的地下水镉含量标准，修复效果显著。

2.2.4 铅污染修复

铅在地下水以 Pb^{2+} 的形式存在。纳米零价铁对铅的修复机制较为复杂，主要涵盖还原、吸附和共沉淀三个方面。一方面，零价铁利用自身的还原性将 Pb^{2+} 还原为 $\text{Pb}(0)$ ；另一方面，纳米零价铁表面在反应过程中生成的铁氧化物和氢氧化物对 Pb^{2+} 具有较强的吸附能力。研究发现，纳米零价铁对铅的去除效果受到初始浓度和反应时间的显著影响。在合适的反应条件下，对铅的去除率可达 90% 左右，能够使地下水中铅浓度满足饮用水标准。例如，在初始铅浓度为 50 mg/L 的实验中，当纳米零价铁投加量为 1 g/L，反应时间为 5 小时时，铅的去除率达到了 92%，处理后的地下水中铅浓度降低至 4 mg/L，符合饮用水的相关标准。

3 纳米零价铁原位修复对环境的影响

3.1 对地下水水质的影响

3.1.1 pH 值变化

纳米零价铁在与水及重金属离子发生反应的过程中，会不可避免地消耗或产生 H^+ ，进而对地下水的 pH 值产生影响。在还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的典型反应中，由于反应过程消耗了大量的 H^+ ，会导致整个体系的 pH 值显著升高。而在与某些重金属反应产生氢气的过程中，由于氢气的逸出以及反应副产物的生成，可能会使体系的 pH 值略有降低。pH 值的这种改变并非孤立的，它会进一步对地下水中其他金属离子的存在形态与迁移性产生连锁反应。在碱性条件下，一些重金属离子，如铜离子（ Cu^{2+} ）、锌离子（ Zn^{2+} ）等，可能会与氢氧根离子结

合形成氢氧化物沉淀，从而降低其在地下水中的浓度。然而，对于某些原本难溶的金属化合物，如氢氧化铝（ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ）等，在 pH 值升高的情况下可能会发生溶解，导致其在地下水中的迁移性增加，带来新的污染风险。

3.1.2 溶解氧和氧化还原电位变化

纳米零价铁所具有的强还原性，使其在地下水中会迅速与溶解氧发生反应，从而大量消耗地下水中的溶解氧，导致体系的氧化还原电位（ORP）显著降低。从积极的方面来看，较低的 ORP 环境有利于维持重金属的还原态，使得重金属离子被还原为低价态或金属单质，降低了其毒性和迁移性。然而，事物都具有两面性，这种低 ORP 环境也可能引发一些负面效应。例如，地下水原本在有氧条件下稳定存在的硝酸盐（ NO_3^- ），在低 ORP 环境下可能会被还原为亚硝酸盐（ NO_2^- ）。亚硝酸盐不仅具有一定的毒性，还可能与地下水中的其他物质，如胺类物质等发生反应，生成具有致癌性的亚硝胺，对人体健康构成潜在威胁。

3.1.3 铁离子释放

纳米零价铁在参与修复反应的过程中，会逐渐发生溶解，释放出 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 。一定量的铁离子在地下水中的存在，可能会导致水质出现变色现象，使水呈现出黄色或棕色，同时还可能产生异味，严重影响水的感官性状。更为关键的是，过量的铁离子可能会与地下水中的其他阴离子，如硫酸根（ SO_4^{2-} ）、碳酸根（ CO_3^{2-} ）等发生化学反应，形成沉淀。这些沉淀会逐渐堵塞地下水含水层的孔隙，导致地下水的渗透性能下降，水流速度减缓，进而影响整个地下水系统的正常循环和功能。

3.2 对土壤及周边生态系统的影响

3.2.1 土壤性质改变

当纳米零价铁被注入地下水中进行原位修复时，随着地下水流的运动，它有可能扩散到周边的土壤区域。铁离子在土壤中的逐渐积累会对土壤的多种性质产生影响。首先，土壤的酸碱度可能会发生改变，这是因为铁离子在土壤中的水解反应会影响土壤溶液的酸碱度平衡。其次，土壤的氧化还原性质也会受到影响，纳米零价铁及其反应产物会改变土壤中氧化还原物质的组成和含量，进而影响土壤的氧化还原电位。此外，过多的铁氧化物沉淀可能会堵塞土壤孔隙，导致土壤通气性和透水性下降，这将直接影响植物根系的生长和呼吸作用，阻碍植物对养分和水分的吸收。土壤中的微生物群落对土壤环境的微小变化极为敏感，纳米零价铁及反应产物的存在可能会对土壤微生物的种类和数量产生显著影响，进而干扰土壤的养分循环和生态功能。例如，一些

研究发现,纳米零价铁的存在会抑制土壤中固氮菌的生长和活性,影响土壤的氮素固定和转化过程。

3.2.2 对植物和微生物的影响

纳米零价铁及其反应产物有可能通过土壤-植物系统进入植物体内。适量的铁元素固然是植物生长所必需的营养元素,在植物的光合作用、呼吸作用等生理过程中发挥着重要作用。然而,当植物吸收过量的铁时,反而可能对其产生毒害作用。过量的铁会干扰植物细胞内的氧化还原平衡,引发活性氧自由基的积累,从而破坏植物的细胞膜结构,影响光合作用中的电子传递过程,导致植物生长受阻、叶片发黄、枯萎等症状。

土壤微生物在生态系统中扮演着至关重要的角色,它们参与土壤中有机物的分解、养分转化、土壤结构形成等诸多关键过程。纳米零价铁的存在可能会抑制某些微生物的生长和代谢活性,打破土壤微生物群落原有的平衡状态,进而影响土壤生态系统的稳定性和功能。例如,有研究表明纳米零价铁对土壤中的硝化细菌、反硝化细菌等具有一定的抑制作用,这会干扰土壤中的氮循环过程,影响土壤中氮素的有效利用和转化,对整个生态系统的物质循环和能量流动产生负面影响。

4 纳米零价铁原位修复地下水重金属污染的环境影响评估方法

4.1 化学分析方法

化学分析方法是评估纳米零价铁原位修复地下水重金属污染环境的基础手段之一。通过在修复前后分别采集地下水和土壤样品,运用先进的化学分析仪器,如原子吸收光谱仪(AAS)、电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)等,能够精确测定样品中重金属元素的浓度变化,以此直观评估纳米零价铁对重金属的去除效果。同时,借助常规的水质分析仪器,还可以测定地下水中的pH值、溶解氧、氧化还原电位、铁离子浓度等关键指标,以及分析土壤中的酸碱度、阳离子交换量等性质参数,从而全面深入地剖析修复过程对地下水和土壤化学性质的具体影响。例如,在某修复项目中,利用ICP-MS对修复前后地下水中多种重金属元素的浓度进行测定,清晰地展现了纳米零价铁对不同重金属的去除效率,为修复效果评估提供了精准的数据支持。

4.2 微生物分析方法

采用分子生物学技术,如聚合酶链式反应-变性梯度凝胶电泳(PCR-DGGE)、高通量测序等,来深入分析修复前后土壤微生物群落结构和多样性的变化情况,从而评估纳米零价铁对土壤微生物的影响。PCR-DGGE技术能够通过微生物16S rRNA基因的扩增和分离,直观

展示土壤微生物群落中不同种群的分布情况;高通量测序技术则可以在更广泛的范围内对土壤微生物的基因序列进行测定,获取更为详细的微生物群落信息。此外,通过测定土壤中微生物的生物量、酶活性(如脲酶、磷酸酶等)等指标,能够有效反映微生物的代谢活性以及土壤生态功能的变化状况。例如,通过测定脲酶活性,可以了解土壤中氮素转化相关微生物的活性变化,进而评估纳米零价铁对土壤氮循环的影响。

4.3 生态毒理学方法

利用水生生物(如斑马鱼、大型蚤等)和陆生生物(如蚯蚓、蚕豆等)进行毒性试验,以此评估修复后地下水和土壤对生物的毒性效应。通过系统观察生物在生长发育、繁殖、行为等方面的指标变化,能够准确确定纳米零价铁原位修复对生态系统的潜在风险。以斑马鱼胚胎发育毒性试验为例,将斑马鱼胚胎暴露于纳米零价铁处理后的地下水中,观察其孵化率、畸形率、死亡率等指标的变化。若孵化率降低、畸形率和死亡率升高,则表明处理后的地下水对斑马鱼胚胎具有毒性,进而反映出纳米零价铁原位修复可能对水生生态系统存在一定的潜在风险。同样,在陆生生物毒性试验中,通过观察蚯蚓在处理土壤中的生存状况、繁殖能力以及蚕豆的生长发育情况等,也能有效评估纳米零价铁对陆生生态系统的影响。

结论:纳米零价铁原位修复地下水重金属污染在实际应用中展现出了显著的效能,能够高效地去除多种重金属,极大地降低其毒性和迁移性,为地下水重金属污染治理提供了一种极具潜力的解决方案。然而,必须清醒地认识到,该修复过程并非完美无缺,它会对地下水水质、土壤及周边生态系统产生一系列不可忽视的环境影响,包括对pH值、溶解氧、氧化还原电位等水质参数的改变,以及对土壤性质、植物生长和微生物群落的潜在影响。在实际应用场景中,更需充分权衡修复效能和环境影响之间的关系,通过优化纳米零价铁的投加量、粒径、反应条件等关键参数,制定科学合理的修复方案,以实现地下水重金属污染修复在高效性与环境友好性之间的平衡。

参考文献

- [1]杨麒,伍秀琼,钟宇,等.活性炭负载纳米零价铁去除溴酸盐的研究[J].湖南大学学报(自然科学版).2013,(12).
- [2]陈梦舫,骆永明,宋静,等.场地含水层氯代烃污染物自然衰减机制与纳米铁修复技术的研究进展[J].环境监测管理与技术.2011,(3).DOI:10.3969/j.issn.1006-2009.2011.03.017.
- [3]晏长成,陈维芳,潘玲,等.膨润土负载纳米零价铁去除水中铅的研究[J].水资源与水工程学报.2013,(6).20-24.