

(19)中华人民共和国国家知识产权局



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105967471 A

(43)申请公布日 2016.09.28

(21)申请号 201610365335.2

(22)申请日 2016.05.27

(71)申请人 中国科学院生态环境研究中心  
地址 100085 北京海淀区双清路18号

(72)发明人 王东升 何怡 门彬 徐慧  
李雅轩 姜巍

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

代理人 任岩

(51)Int. Cl.

*C02F 11/00*(2006.01)

*C02F 11/02*(2006.01)

*C02F 101/20*(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图4页

### (54)发明名称

生物扰动情况下修复沉积物中铜污染的方法及其应用

### (57)摘要

本发明公开了一种在生物扰动情况下修复沉积物中铜污染的方法,其是在待修复的沉积物中加入活性炭,搅拌均匀即可。本发明的方法在受铜污染的底泥中引入具有良好吸附能力的颗粒活性炭或者粉末活性炭,在生物扰动的情况下有效地发挥两者的吸附能力,为保证良好的上覆水水质提供技术支持,且操作方法简单易行,原料易得,成本低廉,在实际应用中推广实施的前景良好。

1. 一种在生物扰动情况下修复沉积物中铜污染的方法,其特征在于:其是在待修复的沉积物中加入活性炭,搅拌均匀即可。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述待修复的沉积物由下述步骤得到:

(1)将原始底泥进行清理后进行机械混合,作为铜污染沉积物的载体;

(2)用 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 污染原始底泥,使原始底泥中铜含量为 $881.1 \pm 68.9\text{mg/kg}$ ,室温下老化2个月,每周搅拌两次使得污染均匀;

(3)向原始底泥中加入驯化的羽摇蚊幼虫,得到具有生物扰动情况的铜污染沉积物。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于:步骤(1)所述清理是指剔除底泥中的砾石、植物与其他杂物。

4. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于:步骤(3)中,所述驯化是指将羽摇蚊幼虫在清水中驯化,驯化时间不短于48小时。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述的生物为羽摇蚊幼虫。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述活性炭为粉末活性炭或颗粒活性炭。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述活性炭的添加量为3~10%,更优选4%,所述百分比为所述活性炭干重占所述沉积物干重的百分比。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:在所述搅拌均匀后,所述修复的时间为28天以上。

9. 权利要求1~8任一项所述的在生物扰动情况下修复沉积物中铜污染的方法在环境修复工程中的应用。

## 生物扰动情况下修复沉积物中铜污染的方法及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于生态修复技术领域,具体涉及一种在生物扰动情况下修复沉积物中铜污染的方法及其应用。

### 背景技术

[0002] 地壳中铜的平均含量为25mg/kg,且主要以氧化及硫化矿物形式存在于自然界中。铜污染的主要来源为采矿、电镀、五金、冶炼、石油化工等企业排放的废水以及生活废水、施用含铜农药的农业废水。

[0003] 水体污染物的来源主要包括外源输入和内源释放。随着环境管理的不断完善,外源输入逐渐得到有效控制。许多水体的治理经验表明,在治理工作后期,工作难点基本都转到如何有效控制沉积物的内源释放问题上来。以往普遍认为未受污染的颗粒物沉降受到受污染的沉积物表面形成保护层是受污染河床及其相邻水层自然修复的主要过程。近期的研究表明,沉积物作为水体重金属的“源”和“汇”,在温度、盐度、pH值、离子强度、氧化还原电位等环境条件的改变下,富集在其中的重金属会再次释放到水体中,造成二次污染。一些研究已经表明,底栖生物的行为通过改变沉积物的孔隙度、压实程度、pH值、氧化还原电位,从而影响污染物再沉积物、孔隙水和上覆水之间的物质交换,造成污染物的二次释放。生物扰动将污染沉积物颗粒带到沉积物与水相的界面处,再悬浮的颗粒为生活在沉积物表层的底栖生物提供了一个污染性的居住环境。同时,沉积物也为底栖生物提供了食物源,成为食物链的一个重要环节。

[0004] 生物扰动能改变沉积物中铜的形态、分布以及促进铜向上覆水中扩散。生物扰动能增加孔隙水中铁锰氧化态铜的浓度,并通过改变沉积物的氧化还原电位间接促进铜自孔隙水向上覆水扩散,改变铜在沉积物中的垂直分布。羽摇蚊幼虫在沉积物表层开始打洞时会明显促进铜的迁移,但之后的浓度降低也十分明显,接近无生物扰动的处理组,浓度的降低应该是上覆水中铁锰氧化物吸附了游离铜,氧化共沉淀于沉积物中造成的。也有研究表明,生物的扰动对铜的迁移性影响较小。

[0005] 综上所述,开发一种在生物扰动情况下修复沉积物中铜污染的方法对于减缓底泥中富集的铜对上覆水的影响具有重要的意义,且在目前也已十分必要。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种在生物扰动情况下修复沉积物中铜污染的方法及其应用。

[0007] 为实现上述目的,作为本发明的一个方面,本发明提供的在生物扰动情况下修复沉积物中铜污染的方法是:在待修复的沉积物中加入活性炭,搅拌均匀即可。

[0008] 其中,所述待修复的沉积物是指本领域常规的在生物扰动情况下的受污染沉积物,其既可以存在于自然受污染环境,也可以是经人工模拟出的。

[0009] 若为经人工模拟出的,所述待修复的沉积物由下述步骤得到:

- [0010] (1)将原始底泥进行清理后进行机械混合,作为铜污染沉积物的载体;
- [0011] (2)用 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 污染原始底泥,使原始底泥中铜含量为 $881.1 \pm 68.9\text{mg/kg}$ ,室温下老化2个月,每周搅拌两次使得污染均匀;
- [0012] (3)向原始底泥中加入驯化的羽摇蚊幼虫,得到具有生物扰动情况的铜污染沉积物。
- [0013] 其中,步骤(1)所述清理较佳地是指剔除底泥中的砾石、植物与其他杂物。
- [0014] 经过步骤(1)-(3),本发明可以对实际污染环境中具有生物扰动情况的铜污染沉积物进行真实的模拟,便于进行针对性的科学研究。
- [0015] 步骤(3)中,所述驯化是指将羽摇蚊幼虫在清水中驯化,驯化时间不短于48小时,并通过建立生物数量与鲜重间的线性关系进行生物的定量。
- [0016] 较佳地,所述的生物优选羽摇蚊幼虫。
- [0017] 所述活性炭为本领域常规,可以是颗粒活性炭,也可以是粉末活性炭;本发明优选粉末活性炭。
- [0018] 所述活性炭的添加量优选3~10%,更优选4%,所述百分比为所述活性炭干重占所述沉积物干重的百分比。
- [0019] 较佳地,在所述搅拌均匀后,本发明所述修复的时间优选28天以上。
- [0020] 本发明的另一方面还提供前述在生物扰动情况下修复沉积物中铜污染的方法在环境修复工程中的应用。
- [0021] 本发明具有下述有益效果:
- [0022] 1)在受铜污染的底泥中引入具有良好吸附能力的颗粒活性炭或者粉末活性炭,在生物扰动的情况下有效地发挥两者的吸附能力,为保证良好的上覆水水质提供技术支持;
- [0023] 2)操作方法简单易行,原料易得,成本低廉,在实际应用中推广实施的前景良好;
- [0024] 3)所建立的方法具有良好的缓解和降低底泥铜释放的能力,能够使上覆水和孔隙水中的Cu浓度均大幅降低,在生物扰动情况下,经粉末活性炭修复与颗粒活性炭修复后,孔隙水中Cu浓度降低幅度分别可达81.2%与54.1%;上覆水中总量Cu浓度降低幅度较对照组降低分别可达84.9%与54.2%,修复效果非常优异。

#### 附图说明

- [0025] 图1为颗粒活性炭与粉末活性炭的扫描电镜图片(图1(A)为颗粒活性炭;图1(B)为粉末活性炭);
- [0026] 图2无生物存在时上覆水中Cu的浓度变化(溶解性铜);
- [0027] 图3无生物存在时上覆水中Cu的浓度变化(总铜);
- [0028] 图4无生物存在时孔隙水中Cu的浓度变化;
- [0029] 图5有生物存在时上覆水中Cu的浓度变化(溶解性铜);
- [0030] 图6有生物存在时上覆水中Cu的浓度变化(总铜);
- [0031] 图7有生物存在时孔隙水中Cu的浓度变化。

#### 具体实施方式

- [0032] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚明白,以下结合具体实施例,并参照

附图,对本发明作进一步的详细说明。

[0033] 为了说明本发明以颗粒活性炭或粉末活性炭降低沉积物中Cu释放能力的效果,考察了有生物存在或无生物存在条件下上覆水中的总铜,溶解性铜以及孔隙水中的铜含量,以期更好地发挥颗粒活性炭或粉末活性炭缓解Cu释放的能力。

[0034] 实施例1

[0035] 原始沉积物采自明十三陵水库表层(0-30cm)未被污染的沉积物。剔除沉积物中的砾石、植物与其他杂物之后机械混匀。沉积物使用前储存于温度为4℃的黑暗环境中。用CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O污染原始沉积物,使得沉积物中Cu含量为881.1±68.9mg/kg,室温下老化2个月,每周搅拌两次使得污染均匀。

[0036] 按照干重添加一定量的颗粒活性炭和粉末活性炭,用搅拌器进行搅拌,分别制备出含4%的颗粒活性炭和粉末活性炭。

[0037] 按美国环保局(EPA,1992)标准方法配置再生水作为实验用上覆水。

[0038] 设置三种模式六个处理:

[0039] 1)污染沉积物;

[0040] 2)污染沉积物+颗粒活性炭(4%干重);

[0041] 3)污染沉积物+粉末活性炭(4%干重);

[0042] 这三种模式又分为添加摇蚊幼虫生物(n=4)和不添加生物(n=4)。

[0043] 取沉积物8cm,再生水600mL,各组4个平行样,扰动模拟时间总共28天。培养体系,分别第0、1、2、3、5、7、9、14、21、28天分别取上覆水20ml,取10mL过0.45μm滤膜后加浓硝酸保存待测溶解态Cu,另外10mL加王水消解后保存待测总量Cu。每次取样后补充上覆水40mL,并曝气5min。

[0044] 第28天取样结束后,选择一个样品插入DGT(Diffusive Gradients in Thin-Films technique,薄膜扩散梯度装置),测定不同深度DGT的含量。另外选择一个样品,测定不同深度沉积物(按1cm进行切割)中重金属的含量。

[0045] 对活性炭进行了SEM表征。由图1的结果可以看出,实验所选的颗粒活性炭具有较大的粒度,粉末活性炭的粒度分布较宽。

[0046] 从图2可看出,经活性炭修复的沉积物,浸出溶解态Cu浓度明显低于对照组,实验后期,浸出浓度基本平衡。实验结束时,经粉末活性炭修复处理后,浸出溶解态Cu浓度较对照组降低92.7%;经颗粒活性炭修复处理后,浸出溶解态Cu浓度较对照组降低67.4%。说明活性炭降低了沉积物中Cu的迁移性,活性炭吸附了沉积物中的Cu。

[0047] 发明人还研究了上覆水中Cu的总浓度(如图3所示)。沉积物向上覆水中释放Cu的趋向十分类似,且粉末活性炭较颗粒活性炭修复效果更优。粉末活性炭修复后,释放出总量Cu浓度较对照组降低79.8%;颗粒活性炭修复后,释放出总量Cu浓度较对照组降低57.7%。活性炭的吸附作用包括物理吸附、化学吸附与离子交换吸附。Cu在沉积物中以不同的赋存形态存在,较易向上覆水中释放的包括可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物及硫化物结合态,较稳定的有残渣态。活性炭能对不同形态的Cu产生吸附作用,从而减弱其向上覆水中释放的能力。

[0048] 图4为实验第28天利用DGT检测到的沉积物孔隙水中Cu的浓度。沉积物孔隙水中Cu浓度峰值均在深度为6cm处,越接近沉积物-水界面处,孔隙水中Cu浓度越低。经活性炭修复

后,孔隙水中Cu浓度较对照组低,经粉末活性炭与颗粒活性炭处理的沉积物孔隙水中Cu浓度峰值分别对照组降低71.9%与56.2%。说明活性炭将沉积物孔隙水中Cu吸附,从而使得其状态稳定,迁移性降低。

[0049] 为进一步说明活性炭是否能降低沉积物中Cu向上覆水的释放,引入羽摇蚊幼虫作为生物扰动源,考察活性炭的修复作用。如图5所示,活性炭能明显抑制Cu的释放,暴露结束时,粉末活性炭与颗粒活性炭的修复作用区别较小,释放浓度分别较对照组降低67.4%与56%。对比图2与图5可知,羽摇蚊幼虫明显促进了沉积物中Cu向上覆水的释放。羽摇蚊幼虫的呼吸、摄食与掘穴,向沉积物引入了更多的氧气,使得沉积物氧化分解,改变了沉积物的氧化还原电位,从而使富集在其中的Cu以游离态释放出来,增加了上覆水中溶解态Cu的浓度。粉末活性炭与颗粒活性炭的区别不明显应该源自于粉末活性炭的粒径较小,被羽摇蚊幼虫当做食物摄取后,排泄至沉积物-水界面,吸附大量Cu的粉末活性炭在沉积物-水界面进一步释放导致的。

[0050] 对比图3与图6,羽摇蚊幼虫在沉积物表面的运动导致表层沉积物颗粒移动和混合,增加了上覆水中颗粒态Cu的浓度。但在活性炭修复后,能释放至上覆水中总量Cu浓度降低。粉末活性炭与颗粒活性炭修复后浓度较对照组分别降低了84.9%与54.2%。

[0051] 由图7可知,羽摇蚊幼虫促进了孔隙水中Cu的释放,但经活性炭修复后,孔隙水中Cu浓度降低,粉末活性炭修复与颗粒活性炭修复后,降低幅度分别为81.2%与54.1%。

[0052] 上述结果说明,活性炭能够对在生物扰动情况下的污染沉积物进行良好的修复,推广应用前景良好。

[0053] 以上所述的具体实施例,对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明,应理解的是,以上所述仅为本发明的具体实施例而已,并不用于限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

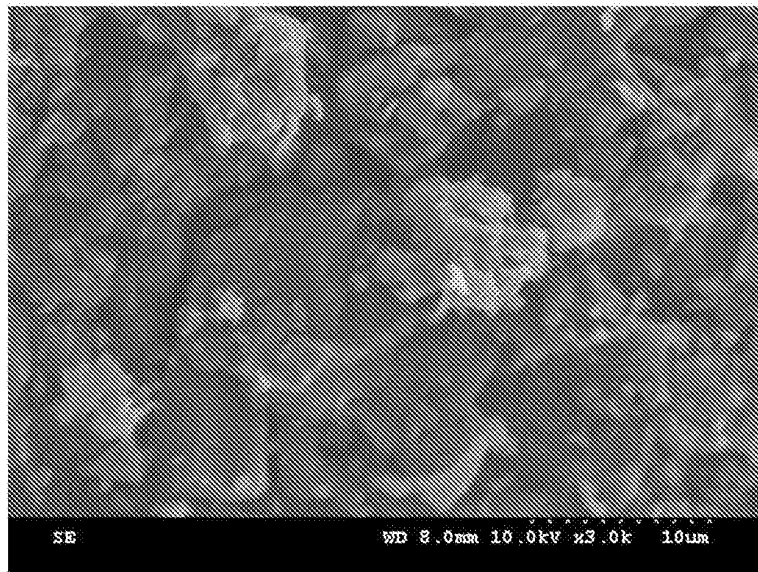


图1(A)

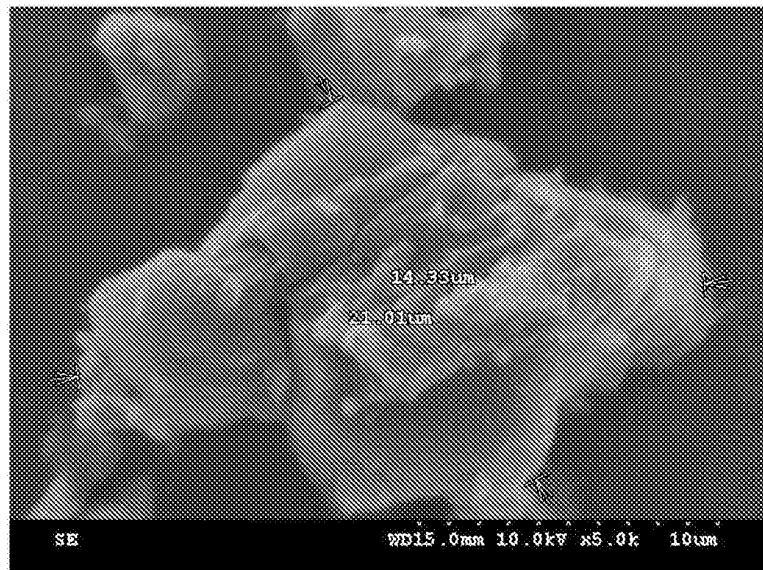


图1(B)

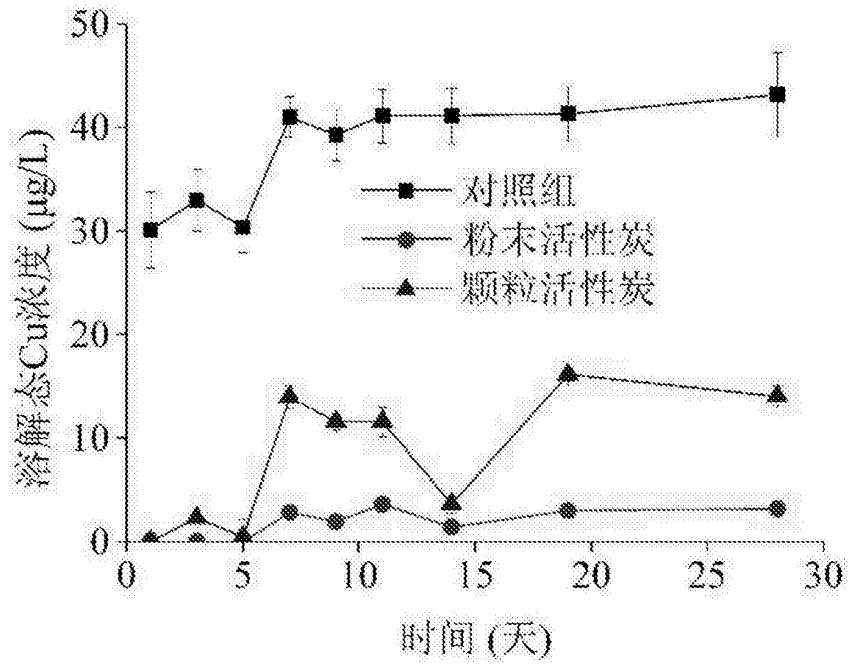


图2

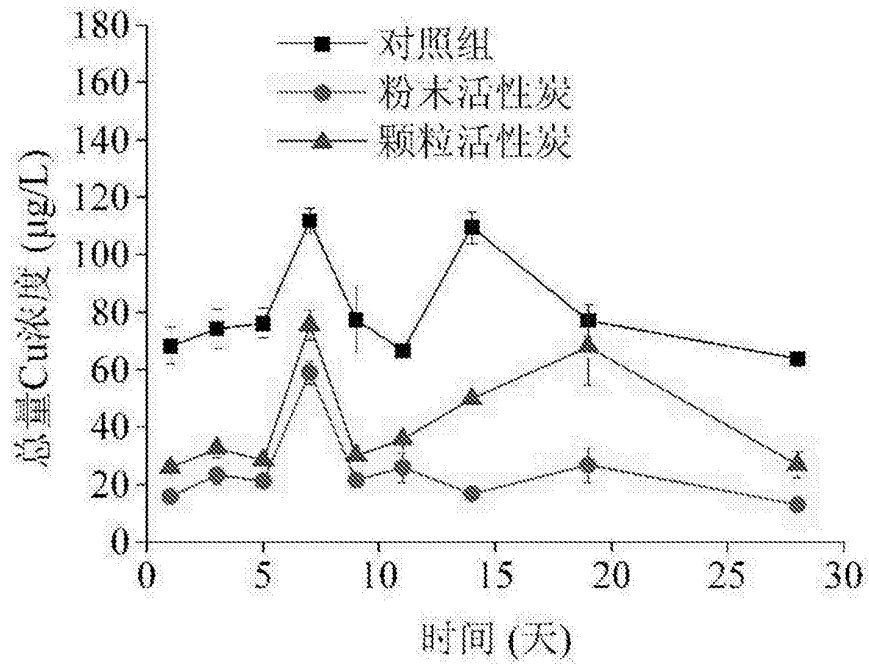


图3



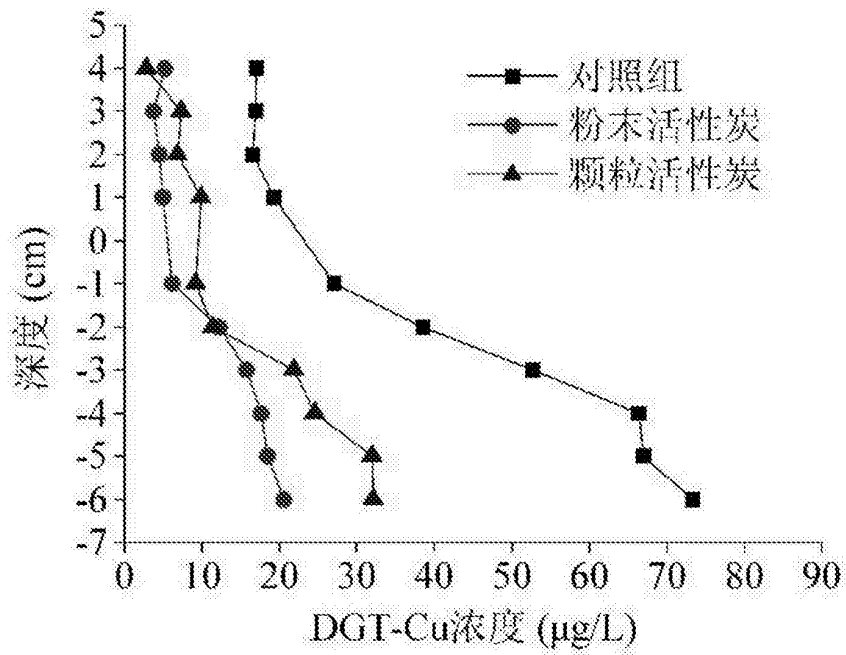


图4

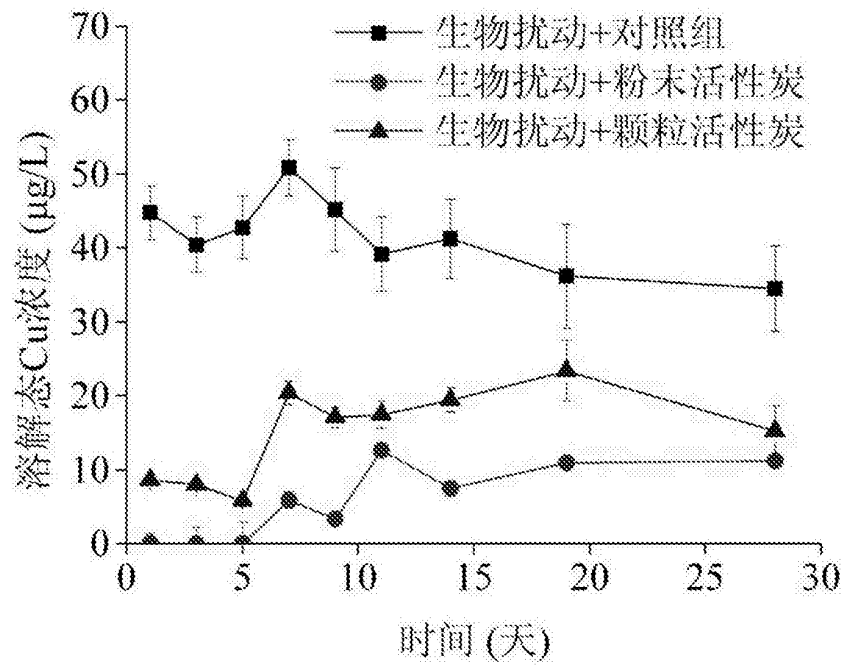


图5

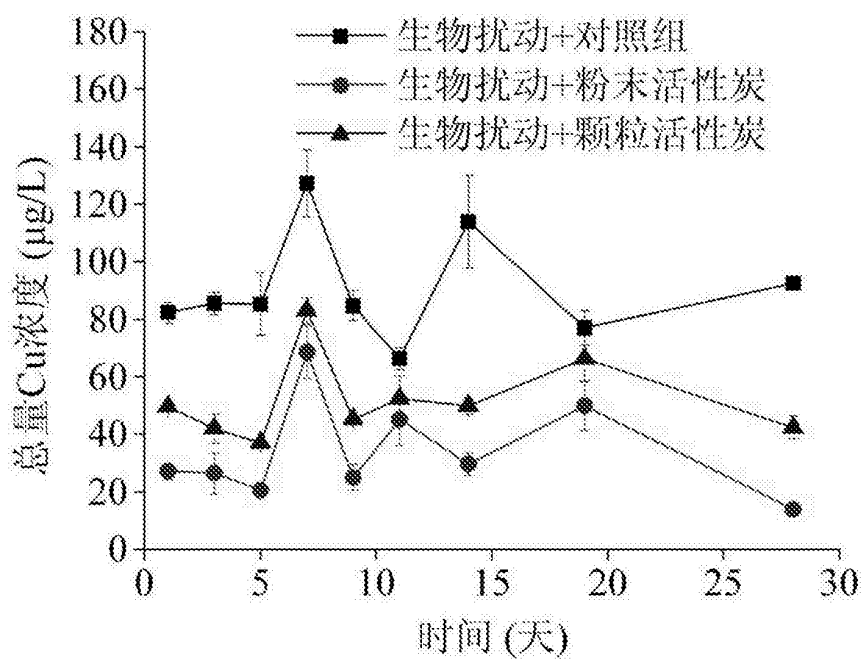


图6

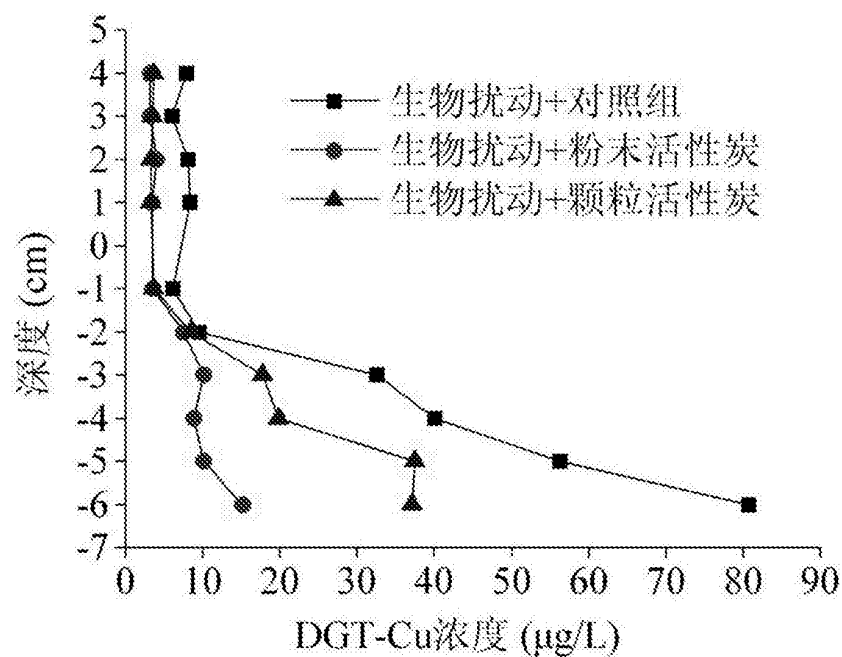


图7