

曲久辉, 贺泓, 刘会娟. 2009 典型环境微界面及其对污染物环境行为的影响[J]. 环境科学学报, 29(1): 2-10

Qu JH, He H, Liu H J. 2009 Typical environmental micro-interfaces and its effect on environmental behaviors of pollutants[J]. Acta Scientiae Circumstantiae 29(1): 2-10

# 典型环境微界面及其对污染物环境行为的影响

曲久辉\*, 贺泓, 刘会娟

中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085

收稿日期: 2008-10-17 录用日期: 2008-11-03

**摘要:** 环境微界面是影响污染物转移转化的最基本要素之一, 污染物的非均相微界面作用过程也是认识和解决环境问题的重要基础. 因此, 对环境微界面及其作用机制的深入研究与探索, 对环境科学与技术的发展具有重要意义. 本文以已有相关研究为基础, 初步总结和归纳了典型环境微界面所涉及的主要内容、基本过程及其对污染物环境行为的影响. 从典型微界面的交互作用、污染物在微界面间的转移、污染物在微界面的反应等方面, 阐述了污染物的微界面环境行为, 介绍了基于环境微界面过程的污染控制与净化原理及技术特征. 同时, 对环境界面问题的研究重点和方向作了简要展望.

**关键词:** 非均相; 环境微界面; 污染物; 转移和转化; 污染控制

文章编号: 0253-2468(2009)01-2-09 中图分类号: X131 文献标识码: A

## Typical environmental micro-interfaces and its effect on environmental behaviors of pollutants

QU Jiuhui\*, HE Hong LU Huijuan

Research Center for Eco-Environmental Science, Chinese Academy of Science, Beijing 100085

Received 17 October 2008

accepted 3 November 2008

**Abstract** Environmental micro-interface has important influence on the transfer and transformation of contaminants. The heterogeneous micro-interfacial process is an important scientific basis for understanding and resolving environmental problems. Consequently, extensive investigation on environmental micro-interface and its mechanism has great significance for the development of environmental science and technology. In this paper, the research areas, the micro-interface reaction and the environmental effect of contaminants related to the typical environmental micro-interfaces are summarized. The paper aims at determining the micro-interface behavior of contaminant and estimating the contamination control and purification theory based on environmental micro-interface and relative technology characteristics. Specifically, the interaction of micro-interfaces, transfer and reaction of contaminant at micro-interfaces have been identified and reviewed respectively. Some suggestions for future research are also given in this paper.

**Keywords** heterogeneous environmental micro-interface, contaminant, transfer and transformation, contamination control

### 1 引言 (Introduction)

有关环境微界面过程与污染控制的研究, 大致包括了 3 个方面的主要内容: ①环境微界面过程的研究方法学. 目前, 各国研究者基于化学、物理学、生物学、材料科学及表面科学等研究方法, 根据污染物在固-液、固-气、气-液、液-液、固-固及其与生物作用的界面行为, 力争建立从分子、原子、细胞等微观粒子角度认识污染物环境微界面过程的表征方法, 以及以现代分析手段为核心的方法学体系. ②环境微界面过程的机制. 与均相过程不同的是, 环

境微界面过程涉及的是气、水、土相中非常微小的颗粒物, 其粒径通常为纳米至微米级, 所发生的反应也是非均相过程; 而且人们发现, 污染物的转移和转化很多情况下都是发生在界面间, 其变化或反应特性也与介质或界面环境密切相关. 因此, 人们利用现代分析手段并通过模拟模型等方法, 深入探索污染物在液-固、气-固等介面的反应过程以及在不同反应中其结构、形态和效应的变化, 希望揭示物质的微界面环境行为, 为污染控制探寻过程规律. ③基于微界面过程的污染控制方法. 从污染过程和污染物变化规律的角度研究和建立环境污染

基金项目: 国家创新研究群体科学基金 (No. 50621804)

Supported by the Funds for Creative Research Groups of China (No. 50621804)

作者简介: 曲久辉 (1957-), 研究员 (工学博士), E-mail: jhq@rcees.ac.cn \* 通讯作者 (责任作者)

Biography: QU Jiuhui (1957-), professor (Engineering Ph.D.), E-mail: jhq@rcees.ac.cn \* Corresponding author

控制的原理和方法,是以微观机制指导环境技术创新与应用的有效途径,而了解微界面过程则是实现此途径的重要基础.很多污染控制或环境治理技术都是基于界面过程而建立和发展的;污染治理技术效能和作用的强化,也依赖于对环境微界面过程的深入认识.因此,人们根据在微界面过程研究中发现的新现象和新规律,不断发展出新颖独特、高效实用的污染控制新原理、新技术、新材料和新工艺;同时,将环境微界面过程研究中的新手段、发现的新规律与污染控制的新技术有机结合,并不断融合和协同发展,也是环境微界面科学和技术创新

的重要特色和方向.

## 2 对环境微界面的基本认识 (Basic understanding of environmental micro-interface)

在宏观上,环境界面可以看作是水-气-固三相的界面,物质在三相中的传输、交换和变化也是自然界中最基本的环境界面过程.在人为胁迫的污染环境,污染物通过大气颗粒物的干湿沉降、土壤径流、污水灌溉等途径,在大气-土壤-水体之间转移和交换,构成了水、土、气之间的交互污染,从而对生态系统和人体健康产生影响(图1).

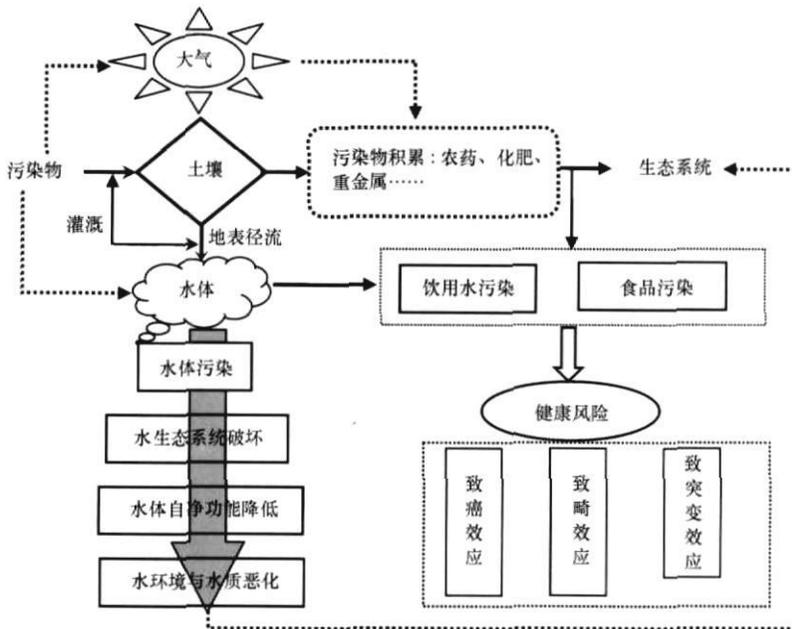


图1 污染物在水-气-土中转移和交互影响示意图

Fig 1 Schematic drawing of the transport and mutual influence of contaminations on the interface of water-air-soil

进一步的研究发现,污染物质是在更微观、更复杂的介质和界面上发生转移和转化,并由这样一系列不同的微界面反应过程影响着污染物的环境行为与生态环境效应.研究表明,大气颗粒物/气溶胶表面发生的微界面过程对大气污染物的迁移转化及大气复合污染的形成发挥着非常关键的作用;在天然水体和水处理过程中,水/颗粒物/生物微界面也是微量有机和无机污染物的物理、化学和生物转化等过程的重要载体和场所,环境微界面过程对于憎水性物质尤其重要.有机物和重金属在土壤/植物/微生物介面发生一系列的传输、吸收、降解等过程,最终将影响污染物的归宿和效应(图2).

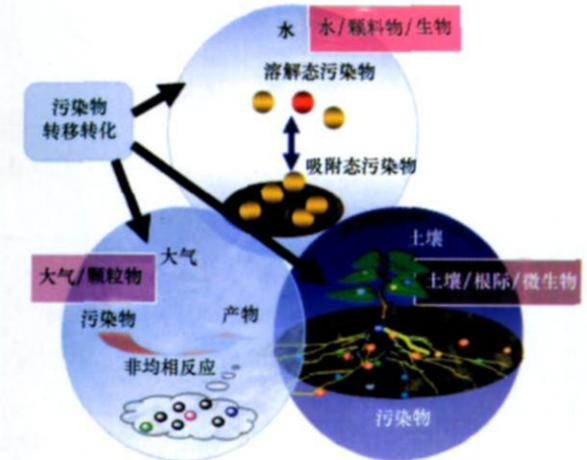


图2 水/气/土环境界面及相关微界面示意图

Fig 2 Schematic drawing of the interface of water-air-soil and related micro-interface

环境微界面及其作用过程是非常复杂的,一般可以认为是在相对微观的环境中,对物质交换、转移、转化、反应、暴露等具有影响的非均相介质间的微观界面及其过程。以污染物为主线的环境微界面可以在自然环境和人为干预条件下形成,并以此为依据发展出多种环境污染控制及净化方法。表 1 归纳了在污染环境中,较常见的非均相关系及其微界面案例。可见,不同特征的环境微界面应该具有其特有的作用能力及对污染物转移转化的贡献,所涉及的物理、化学、生物及其联合作用也决定了污染物在相应微界面的反应过程和形态变化。在环境微界面联合作用中,生物或微生物的参与是一个重要的因素和策略,它不仅可以强化微界面的作用

表 1 典型环境微界面

Table 1 The typical environmental micro-interfaces

典型环境微界面	自然环境(例)	人为干预的环境(例)
水-固	水-悬浮颗粒物 水-沉积物 .....	水-吸附剂 水-絮凝体 水-滤料 水-氧化还原剂 渗滤液-固废 .....
水-气	水-气溶胶 .....	水-废气(吸收) 水-空气(曝气) .....
气-固	气-细粒子 气-土壤 气-固体废物 .....	废气-吸附剂 废气-吸收剂 废气-氧化还原剂 废气-催化剂 .....
水-固-气	水-土壤-大气 水-气溶胶-大气 水-气-沉积物 .....	水-气-水体颗粒物 水-气-氧化还原剂 水-气-滤料 .....
水-液	.....	水-油类(污染) 水-萃取剂 .....
固-固	水体沉积物间 固体废物间 土壤-沉降颗粒物 .....	胶体颗粒物间 絮凝体间 吸附剂-颗粒物 滤料-颗粒物 .....
生物参与	水-植物 水-植物-微生物 水-颗粒物-植物 水-沉积物-微生物 土壤-植物 土壤-植物-微生物 土壤-水-微生物 .....	水-填料-微生物 水-气-微生物 水-气-填料-微生物 固废-微生物 固废-水-微生物 废气-填料-微生物 水-填料-植物 水-填料-微生物 水-填料-植物-微生物 .....

活性,而且也使环境中的物质变化更加具有可调性。实际上,除了自然过程所形成的环境微界面,人为设计和制造不同性质与结构的复合微界面已成为对污染物进行控制、降解、去除以及消除其生态环境及健康影响的重要途径。

表 1 所归纳的在自然环境和人为干预情况下所形成的环境微界面只是一些典型的例子,并不能涵盖所有情况。但是,我们可以发现,自然微界面过程往往是人们在控制、治理或净化污染时所利用或强化的基本过程。如,利用土壤-植物-微生物的微界面及其相互作用可以通过人工强化吸附、吸收、降解等作用去除水中有机和无机污染物,并根据这一个原理构建以控制和削减水、大气中污染物的人工湿地。正因为环境微界面千奇百怪、错综复杂,污染物在这些界面的转移和反应也遵循不同的历程,因而研究并利用这些微界面的作用对认识污染过程及发展控制污染技术具有重要意义。

### 3 环境微界面的交互影响与作用 (Mutual influence of environmental micro-interfaces)

由于环境介质和微界面的性质不同,相互间的影响和作用各异,故任何环境介质及微界面都在其它介质和界面的影响下而表现其环境行为,并影响体系中微环境的变化趋势和结果。在天然水体和水处理过程中,胶体颗粒界面间的交互作用就比较典型地反映了这种界面间作用的环境行为。

在天然水体中存在不同性质和不同尺寸的颗粒物,包括纳米和微米级的粒子,构成了水体中相同和不同粒子间的微界面体系,水体的物理、化学和生物学性质往往是决定微界面体系特征的基本因素。汤鸿霄先生对水体颗粒物及其环境功能进行了基本分类和详细论述,并给出了水体颗粒物分布的粒度谱及其基本特征(汤鸿霄等, 2000)。在此分类的基础上,笔者对天然水体颗粒物及其微界面特征作一简单的归纳,可以得到表 2 所示的粗略结果。

可见,在天然水体中可能存在多种性质和尺寸的颗粒物,其物理、化学或生物学等特性不同,相互间的界面作用行为也是复杂的,其中不同性质颗粒物之间的碰撞-聚集-沉积是最基本的界面过程。在天然水体中,颗粒物间的作用大体可分为 2 种行为:吸附和聚集,这 2 种行为一般同时存在。其中,凝聚-沉淀过程不仅依赖于胶体的大小、密度、紧密程度和强度等物理特性,而且与其表面化学性质有关(Liang and Morgan, 1990)。

表 2 天然水体中主要颗粒物及其界面特征

Table 2 The main particles in natural waters and its interface behaviors

颗粒物	化学组成(例)	表面性质(例)	粒度	界面作用
矿物质	碳酸盐、硅酸盐、磷酸盐、硫化物、氧化物等	金属元素, N, Si, S, P 等 非金属元素, OH 等离子	纳米、微米	凝聚、吸附、络合等
金属氢氧化物	Fe, Mn, Zn, Ca, Mg, Al 等氢氧化物	OH, 金属元素	纳米、微米	吸附、络合、凝聚等
腐殖质	酚羟基、羰基等有机官能团	OH, COO <sup>-</sup> 等	纳米级	络合、凝聚、吸附、降解等
纤维素	含羧基的多糖化合物	羧基等	纳米级	生物衍生物、吸附、聚合等
藻类	肽聚糖、脂蛋白、脂多糖、酶、胶类、DNA 等	脂蛋白、多糖、胶类等	纳米或微米级	光合作用、吸附、吸收、降解等
微生物	细菌、微型动物等	细菌等	微米级	降解、分解等
有机无机复合物	金属氧化物、金属盐、有机物大分子、非溶解性有机物等	各类无机金属和非金属元素, OH, 有机官能团等	纳米或微米级	吸附、络合、聚合、凝聚、氧化还原、生物降解等

研究表明,天然水体中胶体颗粒之间的作用受某些化学物质的影响。Mosley和Hunter(2003)在 *Environ. Sci. Technol.* 上发表的论文介绍了他们利用原子力显微镜研究天然水体中胶体颗粒间作用力的结果,在此研究中用表面沉积了氧化铁薄膜的球形  $SO_2$  微粒代表天然胶体颗粒。有研究证实,天然有机物(NOM)、溶液 pH 和离子组成对水中胶体的结合和分离都具有一定的影响,来自河流和海水环境中的 NOM 可以强烈地吸附在氧化铁表面。在低离子强度条件下,颗粒间的作用力受控于由 NOM 负电功能团所增加的静电排斥力,而在胶体粒径小于 10nm 时排斥力将主要来自于 NOM 分子中原子空间排列的干预。在高离子强度(如海水)或低 pH 条件下静电结合力基本不存在,而静电排斥力占主导地位。如图 3 所示,在高离子强度下双电层边界上的  $\zeta$  电位趋于向表面移动;同时,观察到吸附 NOM 表面间的胶粘架桥,且在 NOM 表面产生了一种可阻碍胶体聚集自发解体的强能量屏障。这一研究结

果表明,吸附的 NOM 支配着天然水体中胶体颗粒的表面结合能力。

这种通过水中某些物质强化胶体间正向结合力的原理被广泛地用于水处理工艺中。在凝聚剂的作用下,水中胶体可形成较大的聚集体而沉淀去除,这已成为水处理絮凝技术改进的最直接依据。近年来发展的聚合絮凝剂的最重要进步,就是通过预制或过程控制产生最优势的絮凝剂形态,并进一步改进絮凝反应器,最大程度地对水中胶体颗粒及可吸附污染物进行电中和及吸附架桥,进而产生更好的凝聚作用,提高水质净化效率。

#### 4 污染物在环境微界面间的传输 (Transport of contaminant at environmental micro-interfaces)

如上所述,不同相的介质和微界面是污染物在环境中转移的重要载体。在非均相体及其所形成的微界面间,污染物将发生交换、分配及传输等过程,这些过程的形成、变化与污染物的性质及介质和界面的特征密切相关。其中,污染物与颗粒物间的作用是其最典型的环境微界面作用行为。

1995年, Buffle and Leppard(1995)系统地总结和论述了水中的多种有机和无机胶体(1 nm to 1  $\mu$ m)、有机大分子的结构与行为。该论文作者认为,污染物循环及其对生物圈的影响强烈地依赖于携带它们的胶体物质的属性和行为(尤其是 210  $\mu$ m 的胶体)。在地表水体中,虽然胶体颗粒自身不能沉积,但通过它们之间的凝聚作用可形成足够大的聚集体而使之沉淀(O'Melia 1980, 1990)。利用这种对污染物的吸附或凝聚作用,可以去除地表水中的溶解性污染物质。

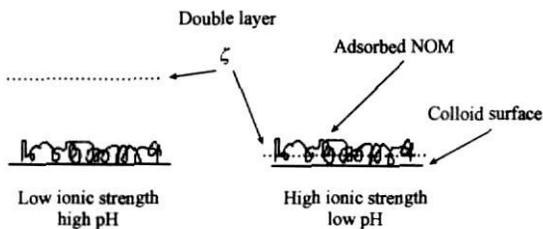


图 3 离子强度和 pH 对粒子间作用力的影响 (Mosley and Hunter 2003)

Fig 3 Schematic diagram illustrating the effect of ionic strength and pH on interparticle forces (The position of the double-layer boundary  $\zeta$  moves closer to the surface at high ionic strength (Mosley and Hunter 2003))

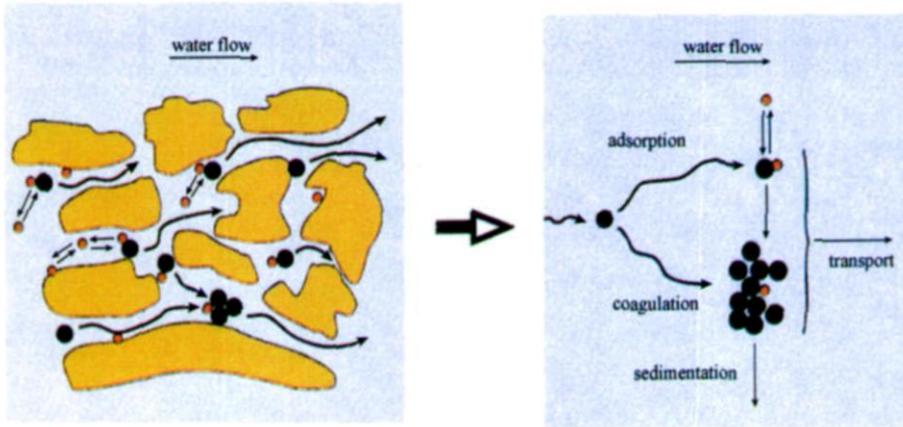


图 4 地表水体中有毒有害污染物在胶体颗粒界面的传输示意图 (Buffle and Leppard, 1995)

Fig 4 Schematic representations of the transport of vital and toxic compounds (small red circles) by colloidal carrier (large black circles) in porous media and surface waters (The colloidal carrier may be an inorganic particle, an organic macromolecule, a biological entity (virus, bacterium, picoplankton, biological debris) or an aggregate of these (Buffle and Leppard, 1995))

1999年, Bruce D. Honeyman在 Nature上发表的类似研究论文 (Honeyman, 1999) 进一步指出, 水中溶解态和吸附态污染物可以在胶体表面吸附从而发生运移和沉积过程, 这决定了污染物的归宿. 研究者发现, 水中溶解性污染物可附着在悬浮胶体颗粒表面并随之运移, 可吸附态污染物则会吸附于颗粒表面而在水中沉积 (图 5); 作者提出了一个非常有意义的污染物转移模型, 受到相关科学家的高

度关注.

在我国, 汤鸿霄院士首次提出了环境纳米污染物的概念, 并系统归纳和分析了纳米污染物的基本特征及其微界面行为, 认为几乎所有在溶液中的反应都可能发生在环境微界面, 并可能对污染物的降解具有催化活性, 这些过程与环境纳米污染物均密切相关, 决定着它们在环境和生态系统中的行为 (汤鸿霄, 2003).

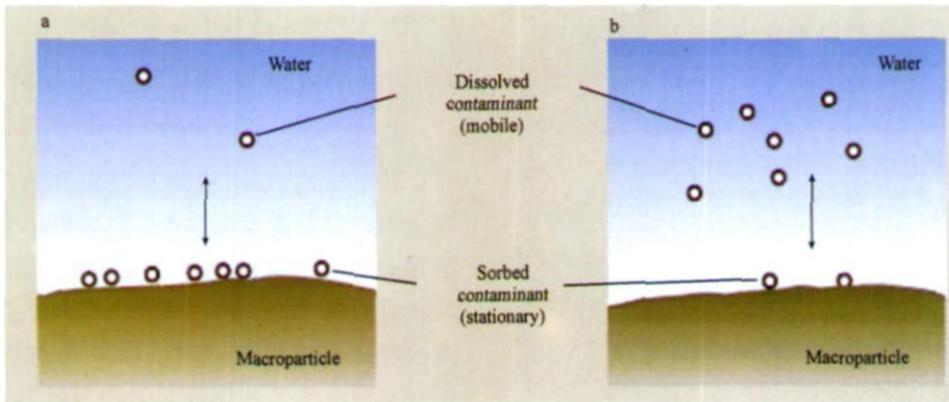


图 5 污染在简单的两相地下水系统中的传输 (Honeyman, 1999) (a 高吸附性, 污染物低溶解性; b 低吸附性, 污染物高溶解性)

Fig 5 Contaminant transport in a simple two-phase groundwater system (a high sorption, and therefore low contaminant solubility; b low sorption, high contaminant solubility) (Macroparticles are the stationary components of a groundwater aquifer and include clays, metal oxides such as quartz, and particulate organic matter. The extent to which contaminant molecules are sorbed to macroparticles (by adsorption, surface precipitation or absorption) regulates the rate of contaminant transfer through groundwater systems for a given water velocity) (Honeyman, 1999)

污染物在胶体界面的分配和传输过程也是环境污染净化的重要基础, 如水处理中经常采用的吸附、絮凝、萃取等, 实际上是利用了污染物在非均相介质间的环境微界面作用. 有研究者发现 (Zhao

et al., 2009), 铝形态对絮凝过程中溶解性有机物的去除具有重要影响. 絮凝去除水中污染物, 实际上是通过水中胶体及其聚集体对污染物的吸附、凝聚及沉淀等作用来实现的. 絮凝过程中的铝形态不仅

对有机物的去除有显著影响,而且也对氯乙酸等消毒副产物的前驱体及芳香度(SUVA)的选择性去除产生影响.结果表明,不论是对哪种消毒副产物前驱物的去除,其分子量大小及分布都是一个不可忽视的重要因素,这说明水中非均相介质间的微界面作用及污染物在其界面的传输与分配过程发挥了重要作用.

### 5 污染物在环境微界面的反应 (Reaction of contaminant at environmental micro-interface)

不论是在自然环境还是在人为干预环境下,污染物都不可能只在单一的介质和界面发生转化,非均相体系为污染物所提供的是一个多介质和多界面的反应环境.由于环境中非均相体系的多样性和复杂性,除吸附和聚集作用外,污染物还可能在不同的介质和界面发生交换、络合、降解、聚合等复杂反应.研究者发现,羟基在污染物的微界面反应中发挥着重要作用.

最近,贺泓等利用原位固定相漫反射红外光谱和质谱联用技术及其相应的研究方法,原位表征了许多复杂条件下的环境催化微界面过程(He *et al.*, 2005a; Liu *et al.*, 2006).对羰基硫在  $Al_2O_3$  表面反应过程的研究证实,在环境温度下大气颗粒物对羰基硫(OCS)的氧化反应具有界面催化氧化作用,并观察到了表面羟基的消耗,发现了反应的关键中间体  $HSCO_2$ .在此催化反应过程中,颗粒物表面上吸附状态下的COS可以迅速被催化氧化成硫酸盐.该研究提供了OCS反应的红外光谱证据,指出了  $Al_2O_3$  的表面OH对催化分解OCS的重要性,揭示了吸附状态下OCS的氧化反应机理(如图6所示),显示大气颗粒物是OCS一个不容忽视的汇.

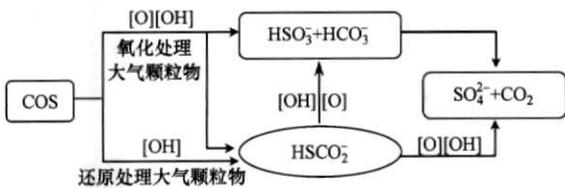


图6 大气颗粒物上OCS的非均相反应机理

Fig 6 Mechanism of heterogeneous oxidation of OCS on the air particles

对于地表水体,水中的颗粒物、生物体及污染物在某些情况下的交互作用为污染物提供了物理、化学及生物反应的环境和条件,并可能改变污染物的毒性及环境效应. Nowack and Bucheli(2007)总结

了环境中纳米颗粒物(NP)的产生、行为及影响,对相关环境中的NP进行分类,并对其形成、释放、行为及归宿进行了系统总结.研究表明, NP与有毒有机物之间的反应可以增强也可以降低物质的毒性.与其有害的作用相比,在某些情况下NP对环境也具有有益的一面.生物体、NP及污染物之间可能的反应如图7所示,在三者共存的体系中有2种可能的交互反应路径:①NP可以吸附或吸收污染物,使其在水中的浓度降低并因此而减小了污染物的毒性(如图7c所示);②如果NP及其所吸附的污染物与藻细胞结合,则由NP、污染物或其协同作用而产生相应的毒性效应,但当被吸附的污染物不具生物有效性且NP本身没有毒性时,没有观察到它们的影响. Cornelissen等(2005)研究发现,有机物在黑碳(BC)上的强吸附作用可以明显抑制其在沉积物中的生物降解,也可减少有机物在生物体上的摄取约2个数量级(Koelmans *et al.*, 2006).这些现象说明,不同介质间的微界面作用对污染物的反应及环境效应具有重要影响.

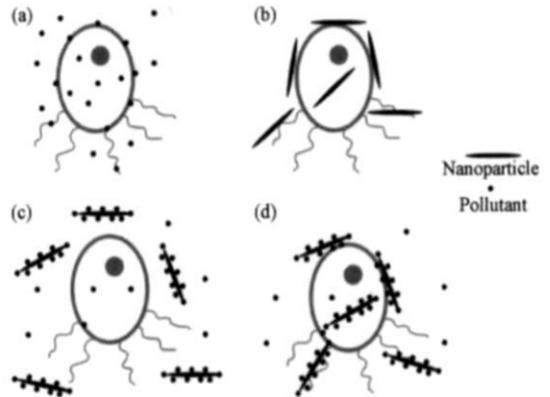


图7 污染物与纳米颗粒及生物体(以藻为例)之间的反应(Nowack and Bucheli 2007) (a 生物体与污染物体系, b 生物体与纳米颗粒体系, c 生物体、纳米颗粒及污染物三重体系(吸附), d 生物体、纳米颗粒及污染物三重体系(与细胞作用))

Fig 7 Scheme of the interactions of pollutants, NP and organisms (algae as example) (a Adsorption and uptake of pollutant, b adsorption and uptake of nanoparticle, c adsorption (or absorption) of pollutants onto NP and reduction in pollutant uptake by organisms, d adsorption of NP with adsorbed (or absorbed) pollutant and possible uptake of pollutant-NP) (Nowack and Bucheli 2007)

在许多人为设计的以降解或去除环境中污染物为目的的多相体系中,微界面过程往往是促进污染物降解反应的重要因素.如利用高比表面磁性吸附催化材料对偶氮染料酸性红B(ARB)的吸附-降

解的研究表明(武荣成, 2004),  $Mn_2Fe_3 + Fe$  复合材料不仅对 ARB 有很好的吸附效果, 而且对污染物的热分解有明显的催化作用. 当单独热解时, 在  $500^{\circ}C$  下 ARB 不能完全降解, 仍有大量有机副产物生成和残留; 但当 ARB 被吸附到  $Mn_2Fe_3 + Fe$  表面时, 在不到  $300^{\circ}C$  的热解温度下 ARB 被完全矿化, 体系中没有任何有机副产物存留. 对其作用机理的研究表明, ARB 在氧化铁和氧化锰及其复合体的表面吸附, 并在复合氧化物的多相界面上发生了锰催化的氧化反应, 显著降低了 ARB 的氧化分解活化能, 大大提高了其矿化效率. 正是基于这种界面反应机制, 许多污染控制与净化方法得到创新和发展.

## 6 基于微界面过程的污染净化原理与方法 (Theory and method of contamination purification based on the micro-interface process)

由表 1 可见, 在环境污染控制与净化过程中, 涉及到不同性质和类型的微界面作用及基于微界面过程的技术原理. 根据污染物在水-固、气-固、水-固-气-微生物等环境微界面的吸附-解吸、凝聚-共沉、氧化-还原、吸收-降解等界面作用原理, 发展出多种高效吸附、凝聚絮凝、催化氧化、生物降解、植物吸收等新原理、新材料、新技术和新工艺, 用于水、气体、土壤、固体废物等污染控制与净化. 环境微界面原理事实上已经成为环境技术发展的重要依据.

如上所述, 在涉及水、气、固等多相体系的环境污染控制与处理过程中, 会有多种介质及微界面参与, 在很多情况下是通过相关微界面的协同作用过程来强化对污染物的降解或去除. 因此, 针对某些污染问题, 将相关微界面过程进行协同组合往往会取得优异效果. 如根据 N、P 有机物等可以通过植物根系-土壤-微生物的联合作用及微界面过程被有效截留、吸收和降解的原理, 设计出多种结构和组合的人工湿地用于控制面源污染和净化水质; 而且人们开发和利用了不同类型的可有效促进优势生物菌群生长和作用的生物材料作为人工湿地的填料, 并根据污染物类型优化生物群落, 实现了填料、生物和植物等微界面系统的协同作用, 进而发展出一系列具有重要应用价值的人工湿地水质净化技术.

将污染物在固-液微界面的吸附、催化氧化等有机结合, 发展出了一系列水处理新原理和技术. Naydenov 等 (1993) 和 Thompson (1995) 分别证实, 在  $MnO_2$  存在下, 水溶液中的苯和二噁烷能被臭氧完全氧化为无机物. Naydenov 还从活化能的角度研

究得出, 在  $MnO_2$  催化条件下, 臭氧分解是催化臭氧氧化苯的速率决定步骤. 近期研究显示 (肖华, 2008),  $MnO_x/GAC$  可以有效催化  $O_3$  对水中 2,4-二氯酚 (DCP) 的降解. 与单独臭氧化和加入同样量的颗粒活性炭吸附进行臭氧化相比, 在  $MnO_x/GAC$  非均相催化体系中  $O_3$  对 DCP 的去除率大幅度提高: 在氧化反应 30 min 时, 前 2 个过程对 DCP 去除均不到 40%, 而催化氧化则可将原水中  $20mg \cdot L^{-1}$  的 DCP 完全矿化. 在此过程中, DCP 在水和  $MnO_x/GAC$  的非均相体系中发生转移和分配, 并将被活性炭和氧化锰颗粒吸附, 故对 DCP 的催化氧化过程应该是发生在水和催化剂的界面. 基于这一原理可以自组装多种类型的吸附-催化材料, 并发展出高效吸附-催化氧化水处理和废气净化新技术.

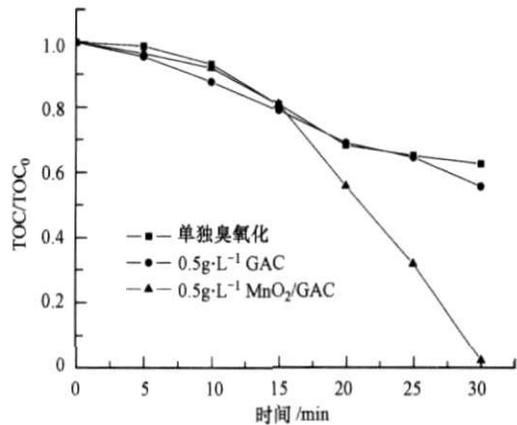


图 8  $MnO_x/GAC$  催化臭氧与单独臭氧化及活性炭吸附去除 DCP 的比较 (肖华, 2008)

Fig 8 Comparison of DCP removal efficiency by activated carbon adsorption, ozonation and catalytic ozonation on  $MnO_x/GAC$  (Xiao, 2008)

微界面催化反应原理在用于气体污染净化时具有更明显的优势. 贺泓等在银/氧化铝催化剂表面观察到一种烯醇式反应中间体, 并且发现这一表面物种在有机物选择性还原氮氧化物过程中起关键性作用, 从而对  $NO_x$  选择性催化还原提出了丙烯和乙醇为还原剂时不同的反应机理 (如图 9 所示), 进而对乙醇和乙醛做还原剂时具有几乎相同的还原氮氧化物的优异性能而甲醇则选择性很差等现象作出了合理解释, 确认了银/氧化铝-乙醇体系的优越性 (He and Yu, 2005; He et al., 2008). 基于这一原理, 开发出废气中氮氧化物选择性去除的新型催化材料及高效技术.

环境微界面的性质、结构和功能, 可以根据目标污染物及其净化的需要进行设计和组装. 因此,

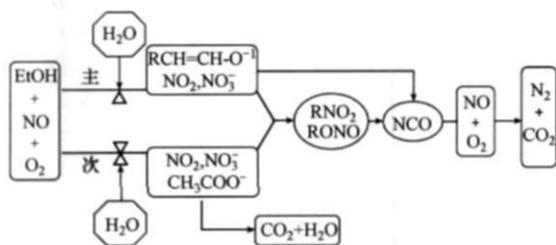


图9 Ag/A<sub>1</sub>O<sub>3</sub>催化乙醇选择性还原NO<sub>x</sub>反应机理简图

Fig 9 A possible reaction mechanism of the SCR of NO<sub>x</sub> by C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH over Ag/A<sub>1</sub>O<sub>3</sub>

基于环境微界面过程的污染控制与净化技术也可以更具有针对性、选择性、多功能性和协同性。

### 7 环境微界面过程的研究展望 (Research prospect of environmental micro-interface process)

目前,国内外有关环境微界面过程的研究尚不系统和深入.针对污染物在环境微界面的转移转化机制与控制原理的研究,不仅要解决系统性问题,还必须解决方法学问题、过程认识问题和技术发展问题.因此,以下3个方面应该是今后环境微界面研究的一部分重点。

#### 7.1 发展在复杂条件下环境微界面的定性和定量表征新方法

首先,应该在定性表征、定量表征和形貌表征3方面建立和完善环境微界面原位表征的方法体系.定性表征方面重点发展可用于复杂条件下的原位分子光谱技术,实现对微界面结构、构效关系、反应中间体和界面反应机理的科学表达.定量表征方面重点发展基于原位取样的质谱技术,以深入探索微界面化学反应动力学、反应速率、物质转化通道、物料平衡等问题.形貌表征方面重点发展微界面形貌原位连续观测的显微技术,实现对微界面过程中显微形貌变化的直接观察.继续发展各种环境微界面原位表征手段之间的匹配和联用技术,在原位定性表征技术取得一定的进步的基础上,注重发展定量表征和形貌表征技术及其相应的研究方法。

#### 7.2 阐明污染物在主要环境微界面的过程机制

在不断提高研究方法水平的基础上,以环境中有机物、重金属和纳米污染物等为重点对象,以污染物转移转化为主线,以水/颗粒物/生物、气/光/颗粒物、土/植物/微生物等为主要界面,深入研究水、土、气等多介质环境中污染物在不同界面的迁移、交换、分配规律,探索污染物在颗粒物、吸附剂、催化剂等表面的反应机理及动力学;观测污染物在

吸附解吸、催化氧化还原、凝聚絮凝、生物降解等过程中,环境微界面变化过程的显微结构;探讨共存污染物在气/水/固/微生物等界面的交互作用机理,阐明重点污染物之间的协同或拮抗作用机制,为开发环境污染控制和治理技术提供科学基础。

#### 7.3 发展基于环境微界面过程的污染控制技术

基于环境微界面过程及其对污染物的作用机理,研究开发针对典型环境污染物控制与去除的吸附解吸、催化氧化、凝聚絮凝、生物降解等新技术原理;基于环境多介质和多界面过程的交互影响及协同作用机制,发现控制环境中污染物转移和转化的新途径,发展污染防治与环境保护的新技术。

### 8 结论 (Conclusions)

气、液、固、生物作为自然界的最基本介质,在特定环境和相对微观的尺度上交叉组合、相互作用、交互影响,构成了结构各异、性质不同、千变万化的复杂环境微界面系统.污染物在自然环境及人为干预条件下所发生的转移、转化及暴露过程,一般都是在不同的环境介质和复杂的环境微界面系统中进行.在很多情况下,环境微界面的物理化学及生物学特征决定了污染物的环境行为.由于环境微界面的参与和贡献,污染物的吸附、吸收、凝聚、传输、沉积、降解等过程可能被加速、强化或受到抑制,其环境行为可能被激活或受到限制,有毒有害污染物在环境中的生物毒性及生态效应可能被降低或增强.正是基于这些简单和复杂的环境微界面过程原理,吸附、絮凝、催化氧化、生物降解等新技术得到发展,并依据它们之间交互作用所构成的微界面反应特征,建立了性能协同、功能组合的集成技术,为水、大气、土壤等环境的污染控制与净化技术创新提供了重要基础.因此,微界面科学的发展,也必将带动环境技术的创新与应用。



责任作者简介:曲久辉(1957—),男,工学博士,研究员,博士生导师,国家杰出青年科学基金获得者.现任中国科学院生态环境研究中心主任,学术委员会副主任,北京市人民政府专家顾问团顾问,中国环境科学学会理事,国家自然科学基金委

员会工程与材料科学部专家咨询委员会成员,《环境科学学报》副主编,美国 Journal of Water Supply Research and Technology-AQUA 等杂志编委,联合国环境规划署环境装备专家组成员, University of South Australia(南澳大学)等大学兼职教授,国家“973”项目“京津渤环境复合污染过程、生态毒理效应与控制修复原理”首席科学家. 主要从事水质转化机制与水污染研究,在国内外发表学术论文 180 多篇,申请和获授权中国及国际发明专利 37 件,获国家科技进步二等奖 2 项、省部委科技进步奖、国际学术奖等奖励 11 项.

#### 参考文献 (References):

Buffle J, Leppard G G. 1995 Characterization of aquatic colloids and macromolecules. I. Structure and Macromolecules [J]. Environ Sci Technol 29 (9): 2169-2175

Comelissen G, Gustafsson Ö, Bucheli T D, et al. 2005. Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal and kerogen in sediments and soils: mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation [J]. Environ Sci Technol 39 (18): 6881-6895

He H, Liu J M u Y, et al. 2005a Heterogeneous oxidation of carbonyl sulfide on atmospheric particles and alumina [J]. Environ Sci Technol 39 (24): 9637-9642

He H, Yu Y. 2005b Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> over Ag/A<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: from reaction mechanism to diesel engine test [J]. Catal Today 100: 37-47

He H, Zhang X, Wu Q, et al. 2008 Review of Ag/A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-reductant system in the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> [J]. Catal Surv Asia 12: 38-55

Honeyman B D. 1999. Colloidal cupris in contamination [J]. Nature 397 (7): 23-24

Koehnans A A, Jonker M T O, Comelissen G, et al. 2006. Black carbon: the reverse of its dark side [J]. Chemosphere 63: 365-377

Liang L, Morgan J J. 1990. Chemical aspects of iron oxide coagulation in water: laboratory studies and implications for natural systems [J]. Aquat Sci 52: 32-55

Liu J F, Yu Y B, Mu Y J, et al. 2006 Mechanism of heterogeneous oxidation of carbonyl sulfide on A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: an in situ DRIFTS investigation [J]. J Phys Chem B 110: 3225-3230

Mosley L M, Hunter K A. 2003 Forces between colloidal particles in natural waters [J]. Environ Sci Technol 37: 3303-3308

Naydenov A, Mehandjiev D. 1993 Complete oxidation of benzene on manganese dioxide by ozone [J]. Apply Catal A, 97: 17-22

Nowak B, Bucheli T D. 2007 Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment [J]. Environ Pollut 150 (1): 5-22

O'Melia C R. 1980. Aquasols: The behavior of small particles in aquatic systems [J]. Environ Sci Technol 14: 1052-1060

O'Melia C R. 1990. Kinetic of colloidal chemical processes in aquatic systems [A]. //Stumm W. Aquatic Chemical Kinetics: Reaction Rates and Processes in Natural Waters [C]. New York: John Wiley, 447-474

汤鸿霄. 2003 环境纳米污染与微界面水质过程 [J]. 环境科学学报, 23 (2): 146-155

Tang H X. 2003. Environmental Nano-Pollutants (ENP) and their micro-interfacial processes on the aquatic particles [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 23 (2): 146-155 (in Chinese)

汤鸿霄, 钱易, 文湘华, 等. 2000 水体颗粒物和难降解有机物的特性与控制技术原理 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2-3

Tang H X, Qian Y, Wen X H, et al. 2000. Characteristics and Control Technology Principle of Aquatic Particulate and Poor Degradable Organic Compounds [M]. Beijing: China Environmental Science Press 2-3 (in Chinese)

Thompson P E, Sharatt P N, Hutchison J. 1995 Heterogeneous catalytic oxidation of organic pollutants in aqueous solutions [C]. The 1995 CHEME Research Event, 1st European Conference London, 297

武荣成. 2004 高比表面磁性吸附/催化材料及其净水效能和机制 [D]. 北京: 中国科学院生态环境研究中心. 32-36

Wu R C. 2008. Magnetic High Specific Surface Area Adsorbent/Catalyst-A Novel Material for Water Purification: Effectiveness and Mechanisms [D]. Beijing: Research Center for Eco-Environmental Science, Chinese Academy of Science 32-36 (in Chinese)

肖华. 2008. 锰催化臭氧化水中两种难降解有机物的研究 [D]. 北京: 中国科学院生态环境研究中心. 87-94

Xiao H. 2008. Manganese catalytic ozonation of two refractory organic in water [D]. Beijing: Research Center for Eco-Environmental Science, Chinese Academy of Science 87-94 (in Chinese)

Zhao H, Liu H, Qu J. 2009 Effect of pH on the aluminum salts hydrolysis during coagulation process: formation and decomposition of polymeric aluminum species [J]. J Colloid and Interf Sci 330 (1): 105-112