# 乳化纳米铁(EZVI)强化地下水氯代烃还原脱氯

孙鸣璐<sup>1,2</sup>,董 军<sup>1,2\*</sup>,张梦玥<sup>1,2</sup>,孙 晨<sup>1,2</sup>(1.吉林大学新能源与环境学院,吉林 长春 130021; 2.石油化工污染场地控制 与修复技术国家地方联合工程实验室,吉林 长春 130021)

摘要: 对氯代烃污染地下水进行厌氧微生物还原脱氯时,存在微生物驯化时间长、pH值持续降低、有毒中间产物累积等限制修复效率的问题,为解决上述问题,本课题组制备了一种乳化油(EVO)包覆纳米零价铁(NZVI)的修复试剂,即乳化纳米铁(EZVI),其可以抑制 NZVI 钝化,增强反应速率并促进厌氧微生物脱氯反应.通过静态批实验探究了 EZVI 与三氯乙烯的反应动力学及 EZVI 对四氯乙烯(PCE)还原脱氯的中间代谢产物,并阐明了该过程机理.结果表明 EZVI 可以有效延缓 NZVI 钝化、提高反应活性,反应符合一级反应动力学,*k*<sub>obs</sub>=0.182d<sup>-1</sup>;EZVI 还原 PCE 可以减少中间产物二氯乙烯的积累,10 天内去除 PCE 达到 97.2%,比 EVO 还原体系提高了 68.9%;反应过程中 pH 值保持在 6.5~7.5,ORP 值在 -50~10mV,提供了良好的还原环境,有效促进了厌氧微生物脱氯反应进行.

关键词:乳化纳米零价铁;三氯乙烯;四氯乙烯;化学还原脱氯;厌氧生物脱氯
中图分类号:X703.5
文献标识码:A
文章编号:1000-6923(2022)06-2690-07

**Enhanced reductive dechlorination of chlorinated hydrocarbons in groundwater by emulsified zero-valentiron.** SUN Ming-lu<sup>1,2</sup>, DONG Jun<sup>1,2\*</sup>, ZHANG Meng-yue<sup>1,2</sup>, SUN Chen<sup>1,2</sup> (1.College of New Energy and Environment, Jilin University, Changchun 130021, China; 2.National Local Joint Engineering Laboratory of Petrochemical Pollution Site Control and Remediation Technology, Jilin University, Changchun 130021, China). *China Environmental Science*, 2022,42(6): 2690~2696

**Abstract:** The biological reduction is an alternative for the remediation of chlorinated hydrocarbons polluted groundwater. However, some issues limit its effectiveness, such as long start up time for microbial acclimatization, continuous pH reduction and the accumulation of toxic by-products. Aiming at the limits, emulsified zero-valent iron (EZVI) was prepared by nano-zero-valent iron (NZVI) coated with emulsified oil (EVO) to retard NZVI passivation and continuously provide carbon source for anaerobic microbial dechlorination. The static batch experiments were conducted to study the kinetics of TCE reduction by EZVI and the intermediate metabolites of tetrachloroethylene (PCE) reduction by EZVI. The results showed that EZVI could effectively retard the passivation of NZVI and enhance the reaction activity. The removal process of TCE by EZVI was a first-order reaction and the reaction rate constant  $k_{obs} = 0.182d^{-1}$ . Reduction of PCE by EZVI can inhibit the accumulation of DCE. On the 10th day, 97.2 % PCE was removed by EZVI, which was 68.9% higher than that by adding EVO. In the reaction process, pH and ORP maintained at 6.5–7.5 and –50–10mV, respectively, which provided a beneficial reduction environment for the effective enhancement of the anaerobic biological dechlorination reaction.

**Key words**: emulsifiedzero-valent iron (EZVI); trichloroethylene (TCE); perchloroethylene (PCE); chemical reduction dechlorination; anaerobic biological dechlorination

随着现代工业、农业的不断发展,尤其是钢铁冶 金、石油化工、制革以及人工合成的有机物制作生 产等高污染企业的不断增多,致使产生越来越多的 氯代烃污染物<sup>[1]</sup>.氯代烃污染物在地下水中溶解缓 慢,常规的原位修复技术需要很长的运行周期,在此 期间产生的运行和维护费用高,污染场地的修复极 其困难,因此开发经济有效的修复氯代烃污染场地 修复试剂至关重要.四氯乙烯(PCE)和三氯乙烯 (TCE)是目前污染场地常见的氯代烃污染物,其具有 毒性、挥发性和在环境中的持久性,在水中易于富集, 具有致癌、致畸、致突变作用,对人类的身体健康危 害巨大[2].

微生物可以在厌氧条件下通过还原脱氯将氯代 烃污染物降解为无害的物质<sup>[3]</sup>.然而,由于地下水中 缺少电子供体,导致延长了微生物降解氯代烃污染 物所需的时间.目前,添加乳化油(EVO)作为电子供 体强化氯代烃还原脱氯是污染场地常用的一种原 位生物修复技术<sup>[4]</sup>.由于 EVO 液滴细小而且可以均 匀分布,因而在含水层中更容易扩散到不同孔隙度

收稿日期: 2021-11-17

基金项目: 国家重点研发计划(2020YFC1808204-02)

<sup>\*</sup> 责任作者, 教授, dongjun@jlu.edu.cn

的介质中<sup>[5]</sup>;并且 EVO 可以释放碳源和脂肪酸.促 进厌氧微生物还原脱氯<sup>[6]</sup>.有研究将乳化油注入受 污染的含水层,形成原位生物反应带<sup>[7]</sup>,通过 EVO 缓慢的释放碳源,在很长一段时间内刺激含水层 中的微生物活性,将 TCE 主要转化为 DCE<sup>[8]</sup>.由于 EVO 生物降解产生有机酸,导致地下水的 pH 值 降低,而且当 EVO 作为碳源强化 PCE 生物还原脱 氯时,会产生 TCE、二氯乙烯(DCE)、氯乙烯(VC)、 甲烷(CH<sub>4</sub>)等,中间产物积累到一定程度,微生物代 谢活动可能会下降,导致受污染的场地中低氯代 烃降解速率降低并延长生物修复所需的时间<sup>[6]</sup>.添 加零价铁可以有效克服这些缺陷。在生物修复时 添加零价铁,可以促进原位生物修复,强化氯代烃 还原过程的中间产物的降解<sup>[9]</sup>.Liu 等<sup>[10]</sup>研究表明, 在生物修复 PCE 时添加零价铁,可以促进原位生 物修复,强化 DCE、VC 等中间产物的降解.纳米零 价铁(NZVI)具有较高的表面能和反应活性<sup>[11]</sup>,近 年来被广泛应用于地下水修复和危险废物处理等 环境领域<sup>[12]</sup>,但由于其易钝化和易团聚的特点,使 其应用受到很大限制<sup>[13]</sup>.一方面,NZVI 表面极易 被氧化,形成的氧化物外壳阻碍其与污染物的电 子传递,导致反应活性急剧下降;另一方面,其较高 的表面能和固有的磁性反应使其难以分散在水中, 团聚后易沉降于含水层介质表面,使局部含水层 堵塞,导致修复效率下降<sup>[14]</sup>.Quinn 等<sup>[15]</sup>研究表明 零价铁还原是一个非常快的过程,添加 EVO 可以 作为长期的电子供体,促进厌氧微生物还原脱氯. 因此,在 EVO 中添加 NZVI 形成乳化纳米零价铁 (EZVI)可以强化 EVO 厌氧微生物还原脱氯,同时 还可以克服 NZVI 在污染场地修复中存在的一些 局限性,EZVI 中含有表面活性剂的食品级植物油 包裹在铁纳米颗粒上形成一层可降解的油水膜, 油水膜作为保护壳可以增强 NZVI 的耐腐蚀性,延 缓其钝化,促进零价铁纳米粒子在与环境中的电 子传递,提高氯代烃污染物与NZVI的反应活性<sup>[8]</sup>; 并且 EVO 可以作为屏障防止 NZVI 粒子因静电作 用而聚集.其中 EVO 作为一种缓释电子供体,为厌 氧生物降解过程提供了一种有效而持久的反应底 物,可以形成长期稳定存在的原位生物反应带,具 有良好的经济性<sup>[7]</sup>.目前,已有研究表明 EZVI 可被 用于修复重质非水相流体污染源区域,且在地下

环境中具有良好的迁移性<sup>[16]</sup>.温春宇<sup>[17]</sup>采用 EZVI 强化了 NZVI 在含水层中的迁移,迁移距离由 4cm 增加到 11cm.Su 等<sup>[18]</sup>采用气动注射和直接注射的 方法,观察了 EVO 混合 NZVI 注射后的传播距离. 气动喷射输送距离约为 2.1m,直接喷射输送距离 最大为 0.89m.

综上所述,目前已有研究表明 EZVI 可以用于氯 代烃污染场地的修复,且 EZVI 在含水层中迁移能力 较好.但是对于 EZVI 强化 PCE 和 TCE 及其中间产 物的还原过程及物质变化尚未明确.为解决上述问 题,制备了一种乳化植物油包覆纳米零价铁的修复 试剂 EZVI,首先考察了 EZVI 对 TCE 的降解效果, 然后明确了 EZVI 降解 PCE 的中间产物及其降解机 理.研究结果能够为实际氯代烃污染地下水的修复 提供理论及实验基础.

1 材料与方法

1.1 实验材料

表1 实验材料

药品名称         规格         生产厂商           大豆油         食品级         福临门           氢氧化钠         分析纯         北京化工厂           七水合硫酸亚铁         分析纯         北京化工厂           硼氢化钾         分析纯         天津化学试剂研究所           三氯乙烯         分析纯         上海国药           四氯乙烯         分析纯         上海国药           酵母浸粉         分析纯         北京火工厂           吐温 80         化学纯         天津光复精细化工研究所           司盘 80         化学纯         天津光复精细化工研究所			
大豆油         食品级         福临门           氢氧化钠         分析纯         北京化工厂           七水合硫酸亚铁         分析纯         北京化工厂           硼氢化钾         分析纯         大津化学试剂研究所           三氯乙烯         分析纯         上海国药           四氯乙烯         分析纯         上海国药           酵母浸粉         分析纯         北京化工厂           吐温 80         化学纯         天津光复精细化工研究所           司盘 80         化学纯         天津光复精细化工研究所	药品名称	规格	生产厂商
氢氧化钠         分析纯         北京化工厂           七水合硫酸亚铁         分析纯         北京化工厂           硼氢化钾         分析纯         天津化学试剂研究所           三氯乙烯         分析纯         上海国药           四氯乙烯         分析纯         上海国药           酵母浸粉         分析纯         北京火工厂           吐温 80         化学纯         天津光复精细化工研究所           司盘 80         化学纯         天津光复精细化工研究所	大豆油	食品级	福临门
七水合硫酸亚铁     分析纯     北京化工厂       硼氢化钾     分析纯     天津化学试剂研究所       三氯乙烯     分析纯     上海国药       四氯乙烯     分析纯     上海国药       酵母浸粉     分析纯     北京奧博星       无水乙醇     分析纯     北京化工厂       吐温 80     化学纯     天津光复精细化工研究所       司盘 80     化学纯     天津光复精细化工研究所	氢氧化钠	分析纯	北京化工厂
硼氢化钾     分析纯     天津化学试剂研究所       三氯乙烯     分析纯     上海国药       四氯乙烯     分析纯     上海国药       酵母浸粉     分析纯     北京奧博星       无水乙醇     分析纯     北京化工厂       吐温 80     化学纯     天津光复精细化工研究所       司盘 80     化学纯     天津光复精细化工研究所	七水合硫酸亚铁	分析纯	北京化工厂
三氯乙烯     分析纯     上海国药       四氯乙烯     分析纯     上海国药       酵母浸粉     分析纯     北京奧博星       无水乙醇     分析纯     北京化工厂       吐温 80     化学纯     天津光复精细化工研究所       司盘 80     化学纯     天津光复精细化工研究所	硼氢化钾	分析纯	天津化学试剂研究所
四氯乙烯     分析纯     上海国药       酵母浸粉     分析纯     北京奧博星       无水乙醇     分析纯     北京化工厂       吐温 80     化学纯     天津光复精细化工研究所       司盘 80     化学纯     天津光复精细化工研究所	三氯乙烯	分析纯	上海国药
酵母浸粉         分析纯         北京奧博星           无水乙醇         分析纯         北京化工厂           吐温 80         化学纯         天津光复精细化工研究所           司盘 80         化学纯         天津光复精细化工研究所	四氯乙烯	分析纯	上海国药
无水乙醇     分析纯     北京化工厂       吐温 80     化学纯     天津光复精细化工研究所       司盘 80     化学纯     天津光复精细化工研究所	酵母浸粉	分析纯	北京奥博星
吐温 80     化学纯     天津光复精细化工研究所       司盘 80     化学纯     天津光复精细化工研究所	无水乙醇	分析纯	北京化工厂
司盘 80 化学纯 天津光复精细化工研究所	吐温 80	化学纯	天津光复精细化工研究所
	司盘 80	化学纯	天津光复精细化工研究所

## **1.2** EZVI 的制备

NZVI 的制备采用高效液相还原法,将实验所用 去离子水经氮气曝气 10min,在氮气保护下,取适量 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 溶于 50mL 去离子水;称取适当过量的 KBH<sub>4</sub> 溶于 50mL 去离子水,用 NaOH 溶液调节 pH 值至 9~10;将 KBH<sub>4</sub> 水溶液逐滴加入到 FeSO<sub>4</sub>· 7H<sub>2</sub>O 水溶液中,边加边使用搅拌器搅拌,待滴完后继 续搅拌 30min,使反应充分进行<sup>[16]</sup>;反应方程式如式 (1):

Fe<sup>2+</sup>+2BH<sup>4-</sup>+6H<sub>2</sub>O→Fe<sup>0</sup>↓+2B(OH)<sub>3</sub>+7H<sub>2</sub> (1) 反应完后,使用强力磁铁收集纳米铁颗粒于圆

口烧瓶底部,去离子水洗涤 3 次,无水乙醇洗涤 3 次, 去除杂质离子备用.在 100mL 锥形瓶中加入 1g 植物 油,0.1g Tween80,0.05g Span80,0.1g 酵母浸粉后加入 100mL 蒸馏水,振荡 24h 使其混合均匀,得到质量分 数为 1%的 EVO<sup>[19]</sup>.将 EVO 逐滴加入制备好的 NZVI 中,在氮气的保护下边加边搅拌,由 NZVI 和 EVO 按 所需比例混合,混合均匀后超声 30min,使乳化油和 纳米铁分散均匀.

1.3 EZVI与TCE的反应动力学实验

在 2 个 500mL 顶空瓶中分别装填 500g (0.1~0.25mm)细砂,加入 350mL TCE 溶液(40mg/L)建立 反应体系,置于恒温培养箱中震荡 24h,使 TCE 吸附 平衡,建立稳定的 TCE 污染体系;后分别加入40mL 的乳化油和乳化纳米铁,20mL 的微生物培养液并摇 匀,密闭体系,置于 25℃恒温培养箱培养.采用液体取 样针定期取瓶中液体,测定 TCE、DCE、Cl<sup>-</sup>和 Fe(II) 的浓度变化.

# 1.4 EZVI 还原修复 PCE 的实验

为使实验体系中注入的修复试剂与 PCE 污染 体系在振荡过程中更加均匀,选用细砂(0.1~ 0.25mm)作为介质,在3个500mL 顶空瓶中分别装 填500g 细砂,加入350mL PCE 溶液(40mg/L)建立 反应体系,置于恒温培养箱中震荡24h,使 PCE 溶液 吸附平衡,建立稳定的 PCE 污染体系后,分别在3 个瓶中依次加入40mL 的 EVO(1%)、EZVI (1%EVO, 0.95g/L NZVI)和去离子水,20mL 微生 物培养液并摇匀,氮气顶空,使反应体系保持厌氧 密闭环境,置于25℃恒温培养箱培养.采用液体取 样针定期取瓶中液体,测定 PCE、TCE、DCE、VC、 pH、ORP、CI和Fe(II)等指标;采用气密式取样针 抽取顶空气体用以分析瓶中产生的CH<sub>4</sub>、乙烯 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)的浓度.

### 1.5 分析方法

PCE、TCE、DCE、VC采用气相色谱质谱法进 行分析,色谱柱为 Agilent Pora Plot Q 柱;CH<sub>4</sub>和 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>采用气相色谱进行分析,色谱柱为 Agilent Technological HP-Plot/Q柱;Cl采用离子色谱进行测 定,色谱柱为 Dionex Ion Pac AS11-HC 柱;pH 和 ORP 采用多参数分析仪进行测定;Fe(II)用重铬酸 钾分光光度法进行测定.

#### 2 结果与讨论

#### 2.1 EZVI与TCE的反应动力学分析

由图 1 可知,第 17d 时 TCE 基本实现完全降解, DCE 浓度最高达到 12mg/L,Cl 也逐渐升高,Cl 的增 加量比 TCE 的减少量为 1:1,说明 TCE 的减少是还 原脱氯作用导致的.从图 1(d)中可看出,在实验开始 时,Fe 由于还原 TCE 被氧化为 Fe(III),随着反应进行, 第 10d 开始 Fe(II)的生成速率变快,Fe(III)逐渐向 Fe(II)转化,说明 EZVI 的加入可以增强电子供体的 来源,强化异化铁还原反应的进行,使 Fe(II)在反应 体系中累积.在第 20d 时,Fe(II)浓度升高至 6.35mg/L,说明反应体系中随着脱氯微生物的驯化, 异化铁还原能力增强.

乳化纳米铁对污染物的降解是表面反应,符合一级反应动力学,其计算如式(2),拟合结果如图 2 所示.

$$v = dc/dt = -k_{obs} \cdot t$$
 (2)

积分转化可以推论出式(3):

$$\ln(C/C_0) = -k_{obs} \cdot t \tag{3}$$

式中:C 是污染物在 t 时刻的浓度 mg/L; $C_0$  是污染物 的初始浓度 mg/L; $k_{obs}$  是一级反应速率常数  $d^{-1}$ ;t 是反 应进行的时间 d.





图 1 EZVI 与 TCE 反应体系中 TCE(a)、DCE(b)、Cl<sup>-</sup>(c)、Fe(II)(d)随时间变化情况 Fig.1 The concentrations of TCE(a)、DCE(b)、Cl<sup>-</sup>(c)、Fe(II)(d) in the reaction systems of EZVI and TCE with time



图 2 还原 TCE 的反应动力学拟合曲线 Fig.2 Kinetic model for trichloroethylene degradation

#### 2.2 EZVI 强化 PCE 还原的反应机理

由图3可见 EZVI 还原降解 PCE 体系中各物质 浓度变化情况.0~5d时添加EZVI的反应体系中PCE 浓度大幅度降低,生成的CI浓度高于EVO反应体系 中 CI 的浓度(图 3f),此阶段 EZVI 反应体系中 PCE 还原反应快速进行,EZVI 中的 Fe<sup>0</sup> 作为电子供体还 原 PCE,第 5d 时体系中生成的 TCE 浓度达到 16.1mg/L(图 3b), DCE 浓度为 4.94mg/L(图 3c), pH 略 下降至 6.4 左右(图 4a),而添加 EVO 的反应体系 中,TCE 浓度为 2.85mg/L,DCE 浓度为 1.26mg/L.且 EVO 的反应体系中 CI 的生成量小于 PCE 减少量. 由于乳化油表面的油膜具有吸附效应<sup>[20]</sup>,可以通过 吸附作用吸附 PCE,这说明此阶段 EVO 反应体系中 PCE浓度的减少主要是吸附机制导致的.而 EZVI反 应体系中生成大量 Cl,这是由 Fe<sup>0</sup> 还原作用导致的 PCE 及其中间产物的脱氯降解,同时由于油膜也可 以吸附 PCE,因此 EZVI 反应体系中 PCE 浓度降低 是化学还原和吸附的共同作用的结果,其中通过化 学还原作用降解的 PCE 占总去除量的 73.5%,说明 该过程中化学还原作用占主导.

5~10d 内,EZVI 反应体系中,PCE 浓度降低速率 低于 0~5d,由图 3(e)可以看出,EZVI 反应体系中 Fe(II)生成量增加且 Fe(II)的生成速率明显高于添 加 EVO 的反应体系,说明此时体系中铁被还原为 Fe(II),Fe(II)的增加可以增强异化铁还原作用,促进 氯代烃还原脱氯,此时为生物化学还原.在第 10d 时 EZVI 反应体系中 PCE 基本完全去除,去除率为 97.2%,而 EVO 反应体系中 PCE 去除率为 28.3%, EZVI 的修复效率比 EVO 的修复效率提高了 68.9%, 说明添加 EZVI 可以加快 PCE 的还原速率,快速的启 动还原反应.

反应 10~40d 内, EZVI 反应体系中 TCE 浓度在 第15d时开始下降,而EVO反应体系中TCE浓度在 第25d 时才开始下降,此时 EZVI 反应体系 EVO 说 明添加 EZVI 可以促进还原脱氯的进程.其中,在 20d 之后 EZVI 反应体系中 DCE 的浓度低于 EVO 反应 体系中 DCE 浓度,由于非生物脱氯中不产生或产生 少量子污染物的积累<sup>[15]</sup>,说明此时EZVI反应体系中 存在非生物脱氯反应.添加 EVO 反应体系中 PCE 浓 度降低的同时伴随着 TCE 和 DCE 浓度的生成和累 积,此阶段符合厌氧生物脱氯的规律,第26d时 EZVI 和 EVO 反应体系中 CH4浓度开始增加(图 3d),CH4 是厌氧微生物还原的产物<sup>[6]</sup>,说明此时 EZVI 和 EVO 反应体系中都存在厌氧微生物还原作用.且在 40d 时,EZVI 反应体系中 CH4 略高于 EVO 反应体系中 的CH4浓度,说明EZVI可以促进厌氧微生物脱氯反 应的进行.此外,在 0~40d 内,EZVI 反应体系中没有 检测到 VC 和 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,可能存在以下两个原因:一是反 应进行不完全,没有 VC 的产生,VC 生成量低于检出

的生物降解性,产生的 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 被微生物代谢<sup>[21]</sup>.



图 3 EZVI、EVO 与 PCE 反应体系中 PCE(a)、TCE(b)、DCE(c)、CH<sub>4</sub>(d)、Fe(II)(e)、CI(f)浓度随时间变化情况 Fig.3 The concentrations of PCE(a)、TCE(b)、DCE(c)、CH<sub>4</sub>(d)、Fe(II)(e)、CI(f) in the reaction systems of EZVI, EVO and PCE with time

如图 4 所示,在整个反应的进程中 pH 值在 6.4~ 7.5 之间,ORP 值可达到-50~10mV,还原过程中电子 转移和供体发酵产酸会使 pH 值降低,由于本次修复 试剂中添加的植物油浓度为 1%,没有引起 pH 值大 幅度降低,之后基本维持平衡,在实际修复场地中不 会对地下环境造成剧烈冲击,有利于地下环境中土 著微生物生长.

综上所述,EZVI还原 PCE 分为 3 个阶段:1) 化 学还原和吸附阶段,0~5d 内,乳化油油膜吸附 PCE, Fe<sup>0</sup>通过化学还原 PCE,生成大量 TCE 和少量 DCE, 产生 H<sup>+</sup>导致体系 pH 降低;2)缓慢降解阶段,5~10d 内, 微生物处于适应期,TCE 和 DCE 生成速率变慢,主要 通过异化铁还原作用降解 PCE,是生物化学还原作 用;3)厌氧微生物还原和非生物还原共同脱氯阶 段,10~40d 内,微生物驯化完成,厌氧脱氯体系稳定建 立,PCE 和 TCE 基本实现完全去除,有部分 DCE 和 CH<sub>4</sub> 生成.在整个反应过程中,非生物脱氯过程包括 吸附作用、化学还原和生物化学作用.



图 4 EZVI、EVO 与 PCE 反应体系中 pH(a)和 ORP(b)随时 间变化情况

Fig.4 pH(a) and ORP(b) in the reaction system in the reaction systems of EZVI, EVO and PCE with time

## 3 结论

3.1 EZVI(1%EVO和0.95g/LNZVI)加速了TCE的降解,其中的NZVI能够立即与TCE发生化学还原脱氯反应,创造了还原条件,使整个反应立即启动,反应过程符合一级反应动力学.

3.2 在 25℃实验条件下,分别添加相同体积的 EZVI(1%EVO 和 0.95g/LNZVI)和 EVO(1%)修复试 剂反应体系中,EZVI 反应体系的中间产物 TCE、 DCE 产生量和积累量少于 EVO 修复体系,EZVI 还 原 PCE 包括化学还原、吸附作用、生物化学还原和 厌氧微生物还原的共同作用,可以减少中间产物 DCE 的积累,在第 10 天,EZVI 反应体系中 PCE 基本 实现完全去除,比单独添加 EVO 修复的反应体系去 除效率提高了 68.9%.

3.3 EZVI 中 Fe<sup>0</sup> 先通过化学还原作用脱氯,然后 EZVI 中的 EVO(1%)发生水解作用,整个反应过程中 pH 值保持在 6.4~7.5,未引起 pH 大幅度降低,不会引 起地下环境中 pH 值剧烈变化;同时,ORP 值可达到 -50~10mV之间,为氯代烃厌氧微生物脱氯提供了良 好的还原环境,可以有效地促进厌氧生物脱氯反应 进行.

#### 参考文献:

- Chen K Z, Liu Z F, Wang X M, et al. Enhancement of perchloroethene dechlorination by a mixed dechlorinating culture via magnetic nanoparticle-mediated isolation method [J]. Science of the Total Environment, 2021,786:147421.
- [2] Walker K L, McGuire T M, Adamson D T, et al. Long-term evaluation of mulch biowall performance to treat chlorinated solvents [J]. Ground Water Monitoring and Remediation, 2020,40(1):35–46.
- [3] 赵勇胜.地下水污染场地的控制与修复 [M]. 北京:科学出版社, 2015:397.

Zhao Yongsheng. Control and restoration of groundwater polluted sites [M]. Beijing: Science Press, 2015:397.

- [4] Geiger C L, Clausen C A, Brooks K, et al. Nanoscale and microscale iron emulsions for treating DNAPL [J]. Chlorinated Solvent and Dnapl Remediation, 2003,837:132–140.
- [5] Arnold W A, Roberts A L. Pathways and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe0particles [J]. Environmental Science & Technology, 2000,34(9):1794–1805.
- [6] Dong J, Yu D X, Li Y, et al. Transport and release of electron donors and alkalinity during reductive dechlorination by combined emulsified vegetable oil and colloidal Mg(OH)<sub>2</sub>: Laboratory sand column and microcosm tests [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2019,225: 103501.
- [7] 丁琳洁.Y-ESO 强化原位生物反应带修复硝基苯污染含水层研究
   [D]. 长春:吉林大学, 2016.
   Ding L J. Y-ESO enhanced in situ biological reaction zone toremediate nitrobenzene polluted aquifers [D]. Changchun: Jilin University, 2016.
- [8] Dong J, Dong Y, Wen C Y, et al. A 2D tank test on remediation of nitrobenzene-contaminated aquifer using in-situ reactive zone with emulsified nanoscale zero-valent iron [J]. Chemosphere, 2018,206: 766-776.
- [9] Evans P J, Nguyen D, Chappell R W, et al. Factors controlling in situ biogeochemical transformation of trichloroethene: column study [J]. Ground Water Monitoring and Remediation, 2014,34(3):65–78.
- [10] Liu M H, Hsiao C M, Lin C E, et al. Application of combined in situ chemical reduction and enhanced bioremediation to accelerate TCE treatment in groundwater [J]. Applied Sciences-Basel, 2021,11(18): 8374.
- [11] Visentin C, Trentin A W D, Braun A B, et al. Nano scale zero valent iron production methods applied to contaminated sites remediation: An overview of production and environmental aspects [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,410:124614.
- [12] Marcon L, Oliveras J, Puntes V F. In situ nano remediation of soils and groundwaters from the nanoparticle's standpoint: a review [J]. Science of the Total Environment, 2021,791:148324.
- [13] Baldermann A, Kaufhold S, Dohrmann R, et al. A novel nZVI-bentonite nanocomposite to remove trichloroethene (TCE) from solution [J]. Chemosphere, 2021,282:131018.

- [14] Zhou, L., et al., Increasing the electron selectivity of nanoscale zero-valent iron in environmental remediation: A review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022,421.
- [15] Quinn J, Geiger C, Clausen C, et al. Field demonstration of DNAPL dehalogenation using emulsified zero-valent iron [J]. Environmental Science & Technology, 2005,39(5):1309–1318.
- [16] 温春宇.乳化纳米铁降解硝基苯污染地下水的研究 [D]. 长春:吉林 大学, 2014.

Wen C Y. Study on the degradation of nitrobenzene polluted groundwater by emulsified nano-iron [D]. Changchun: Jilin University, 2014.

- [17] 温春宇.表面修饰纳米铁在含水层的迁移机制和修复效能研究 [D]. 长春:吉林大学, 2018.
  Wen C Y. Study on the migration mechanism and repair efficiency of surface-modified nano-iron in aquifers [D]. Changchun: Jilin University, 2018.
- [18] Su C, Puls R W, Krug T A, et al. A two and half-year-performance evaluation of a field test on treatment of source zone tetrachloroethene and its chlorinated daughter products using emulsified zero valent iron

nanoparticles [J]. Water Research, 2012,46(16):5071-5084.

- [19] 于东雪.EVO(乳化油)-Mg(OH)<sub>2</sub>双功能缓释剂强化修复三氯乙烯污染地下水 [J]. 环境工程学报, 2019,13(4):885-893.
  Yu D X, Dong J, Liu Y C, et al. Enhanced remediation of TCE contaminated groundwater by double sustained release agent of EVO (emulsified vegetable oil)-Mg(OH)<sub>2</sub> [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019,13(4): 885-893.
- [20] 于东雪.EVO(乳化油)-Mg(OH)<sub>2</sub> 强化修复 TCE 污染地下水机理研究 [D]. 长春:吉林大学, 2019.
  Yu D X. EVO (emulsion vegetable oil)-Mg(OH)<sub>2</sub> enhanced remediationmechanism of TCE polluted groundwater [D]. Changchun: Jilin University, 2019.
- [21] Nemecek J, Nechanicka M, Spanek R, et al. Engineered in situ biogeochemical transformation as a secondary treatment following ISCO – A field test [J]. Chemosphere, 2019,237:124460.

**作者简介**:孙鸣璐(1996-),女,吉林吉林人,吉林大学硕士研究生,主要从 事污染场地修复方面研究.