

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

陈梦舫^{1,2}, 骆永明^{1,2,3}, 宋静^{1,2}, 李春平^{1,2}, 吴春发^{1,2}, 韦婧^{1,2}, 罗飞^{1,2}

(1 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室, 南京土壤研究所, 江苏 南京 210008

2 中国科学院研究生院, 北京 100049 3 中国科学院烟台海岸带研究所, 山东 烟台 264003)

摘要: 综述了国际上典型工业场地有机溶剂污染物在地下水中的自然衰减机制及修复技术的研究现状和发展趋势。场地地下水修复技术从抽出一处理发展到治理污染源区和污染羽的纳米铁技术, 涌现出一大批较为成熟的联合化学与微生物修复技术, 其中潜力较大的有治理污染羽的渗透反应墙、原位化学氧化、原位化学还原、微生物强化降解及基于监测的自然衰减等。文章特别对原位纳米铁处理地下水中挥发性氯代烃的化学机理及环境风险作了回顾。

关键词: 氯代烃; 非饱和带; 土壤和地下水污染; 原位化学还原; 纳米铁

中图分类号: X523 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-2009(2011)03-0085-05

Natural Attenuation Mechanisms and the Status of Nano-iron Technology for the Remediation of Chlorinated Solvents in Groundwater

CHEN Meng-fang^{1,2}, LUO Yong-ming^{1,2,3}, SONG Jing^{1,2}, LI Chun-ping^{1,2}, WU Chun-fa^{1,2}, WEI Jing^{1,2}, LUO Fei^{1,2}

(1. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing, Jiangsu 210008 China; 2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049 China; 3 Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai, Shandong 264003 China)

Abstract This paper reviews natural attenuation mechanisms and the current status and future trend of groundwater remediation for industrially contaminated sites by chlorinated solvents. Site remediation techniques has been rapidly evolved from pump and treat to most recently innovative nano-iron technology that targets on both potential source areas and dissolved plumes. Many of these promising techniques include Permeable Reactive Barrier using Zero Valent Iron (ZVI), In-Situ Chemical Oxidation (ISCO), In-Situ Chemical Reduction (ISCR) and enhanced bioremediation and monitored natural attenuation. This paper reviews the chemical mechanisms behind the nanotechnology and potential environmental risks of groundwater remediation using n-ZVI.

Key words Chlorinated solvents; Unsaturated zone; Soil and groundwater contamination; In-Situ Chemical Reduction (ISCR); Nano-iron (n-ZVI)

随着工业化、城镇化和农业集约化的快速发展, 工业场地土壤和地下水污染日趋严重。近年来, 随着国家“退二进三”旧城改造政策的实施, 全国几乎所有的大中城市正面临着大批多种污染行业企业关闭和搬迁, 这些搬迁企业遗留场地都存在着不同程度的环境与健康风险, 若不及时治理, 将会影响我国饮用水安全、农产品质量、生态安全和

收稿日期: 2011-04-25

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向基金资助项目 (KZCX2-YW-BR-19); 国家环境保护公益性基金资助项目 (2010467016 201009032 201109017)

作者简介: 陈梦舫 (1964-), 男, 湖北洪湖人, 研究员, 博士生导师, 伦敦 2012 年奥运会高级环境顾问, CWEM 全英污染场地网络顾问理事, 主要从事工业污染场地管理、土壤及地下水污染调查与修复、定量环境与健康风险评估等研究工作。

Email: mchen@issas.ac.cn

人居环境,进而对社会经济可持续发展构成严重威胁。今将综述典型工业场地氯代烃在地下水中的自然衰减机制及修复技术的研究现状和发展趋势,特别对原位纳米铁处理地下水中挥发性氯代烃的化学机理及环境风险作了回顾。

1 国内外研究现状

我国最早的土壤地下水污染评价工作可追溯到 20 世纪 70 年代,尽管开展了针对地下水污染的系统调查,但目前关于全国地下水污染的调查数据仍不充分,尤其缺少土壤污染对地下水污染的系统性研究,地下环境中有机毒害物的界面运移过程及其风险鲜有研究^[1-2]。

为满足深度污染特别是污染物入渗至包气带土壤及地下水的场地修复需要,西方国家近十几年正致力于发展成本低廉的可持续性原位修复技术,包括土壤气提、固化/稳定化、生物修复、反应墙、联合生化修复等^[3-4]。我国的污染场地修复刚刚起步,修复技术及修复装置的研发均落后于欧美发达国家。国际上土壤-地下水修复技术在近 20 年来发展迅速,从 30 多年前成本高昂的抽出一处理(Pump and Treat)到近期出现的治理污染源区的纳米铁(n-ZVI)技术^[5],涌现出一大批较为成熟的联合化学与微生物修复技术,其中潜力较大的有治

理污染羽的渗透反应墙(PRB-ZVI)、原位化学氧化(ISCO)、原位化学还原(ISCR)、微生物强化降解(Enhanced Bioremediation)和基于监测的自然衰减(Monitored Natural Attenuation)等。这些修复技术与传统的抽出一处理、双相抽提(Dual Phase Extraction)、曝气(Air Sparging)等相结合,形成了场地地下水复合污染物联合修复的新局面。此类较为成熟的修复技术主要针对苯、甲苯、乙苯、二甲苯(含LNAPL)、三氯乙烯(TCE)、四氯乙烯(PCE)及其自由相(DNAPL)等典型关注污染物,值得我国借鉴^[6-8]。自 2003 年以来,美国环保局(USEPA)应用纳米铁技术已对 40 多个受 TCE/DNAPL 污染的场地地下水进行了现场试验,其污染物在短期内去除率达到 98% 以上^[9-11]。近年来,随着纳米铁售价降低,纳米铁技术已成为地下水修复的新热点。室内试验表明,纳米铁可用来修复包括重金属、PCBs 和有机氯农药在内的多类污染物^[12-14]。但现今对纳米铁在地下水中的迁移规律,以及对水文地球化学与生态环境的影响还缺乏研究^[15-18]。

2 物化特征与自然生物化学反应机理

氯代烃是干洗、化工、制药等重点行业场地关注污染物,表 1 列举了其主要的物化与生物降解特征。

表 1 氯代烃的主要物化与生物降解特征

Table 1 Summary of physical chemical and biodegradation properties of chlorinated solvents

化合物	密度 ρ / ($\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$)	运动粘度 ν / ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	蒸气压 p /Pa	亨利常数 ($\text{kPa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	K_{oc} ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	水溶解度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	非生物水解作用 或脱卤化氢 半衰期 t /a	厌氧生物 降解半衰 期 t /d
四氯化碳	1.59	6.10×10^{-5}	1.20×10^4	2.98×10^{-9}	439	785	16~41	7~28
三氯甲烷	1.49	3.80×10^{-5}	2.13×10^4	4.11×10^{-10}	44	8200	742~3000	21~42
1,1-二氯乙烷	1.17	4.30×10^{-5}	2.40×10^4	5.95×10^{-10}	30	5500	24~61	>60
1,2-二氯乙烷	1.25	6.70×10^{-5}	8.13×10^3	1.19×10^{-10}	14	8690	29~72	>60
1,1-二氯乙烯	1.22	3.00×10^{-5}	6.67×10^4	2.32×10^{-9}	65	400	$4.7 \times 10^7 \sim 1.2 \times 10^8$	81~173
顺式 1,2-二氯乙烯	1.28	3.80×10^{-5}	2.67×10^4	7.46×10^{-10}	49	800	$8.5 \times 10^9 \sim 2.1 \times 10^{10}$	8~339
反式 1,2-二氯乙烯	1.26	3.20×10^{-5}	4.35×10^4	6.76×10^{-10}	59	600	$8.5 \times 10^9 \sim 2.1 \times 10^{10}$	53~147
二氯甲烷	1.33	3.30×10^{-5}	4.65×10^4	2.51×10^{-10}	88	20000	686	11
1,1,2,2-四氯甲烷	1.60	1.12×10^{-6}	6.67×10^2	3.35×10^{-11}	118	2900	0.17~0.41	7~28
四氯乙烯(PCE)	1.63	5.40×10^{-5}	1.87×10^3	2.71×10^{-9}	364	150	$3.8 \times 10^8 \sim 9.9 \times 10^8$	34~230
1,1,1-三氯乙烷	1.35	6.20×10^{-5}	1.33×10^4	1.32×10^{-9}	152	4400	0.42~1.1	16~230
1,1,2-三氯乙烷	1.44	8.30×10^{-5}	2.53×10^3	9.73×10^{-11}	56	4500	37	24
三氯乙烯	1.46	3.90×10^{-5}	8.00×10^3	1.18×10^{-9}	126	1100	$4.9 \times 10^5 \sim 1.3 \times 10^6$	33~230
氯乙烯	0.91		约 3.55×10^5	2.27×10^{-9}	57	约 2700	>10	>60
水	1.00	1.00×10^{-6}	2.27×10^3					

氯代烃属于挥发性有机污染物, 难溶于水, 并且在含水层中的迁移性较强^[18]。由于大部分氯代烃的相对密度 > 1, 其在地下水中的垂向迁移性较强, 而且容易在隔水层上形成 DNAPL。DNAPL 形成后缓慢释放到地下水中, 特别是在水文地质复杂的情况下, 会增加地下水修复难度与费用。

氯代烃在地下水中的自然衰减潜力对选择地下水修复技术起着一定的指导作用。在一定的氧化还原电位下, 氯代烃在微生物的催化下会有次序

地降解 (Sequential Reduction), 其中以甲烷产生与硫酸根还原过程占优势, 在二氧化碳和硫酸根消耗完毕后, 将进一步进行铁还原、锰还原和去硝酸根的生物降解 (见图 1)。在较强的还原条件下 (氢气存在时), 氯代烃还进行非生物 β -消去 (β -elimination), 其化学反应特点为快速、无更具有毒性的 1, 1- DCE 和 VC 中间产物。当前最热点的纳米铁修复技术即建立在氯代烃此项化学特征上。

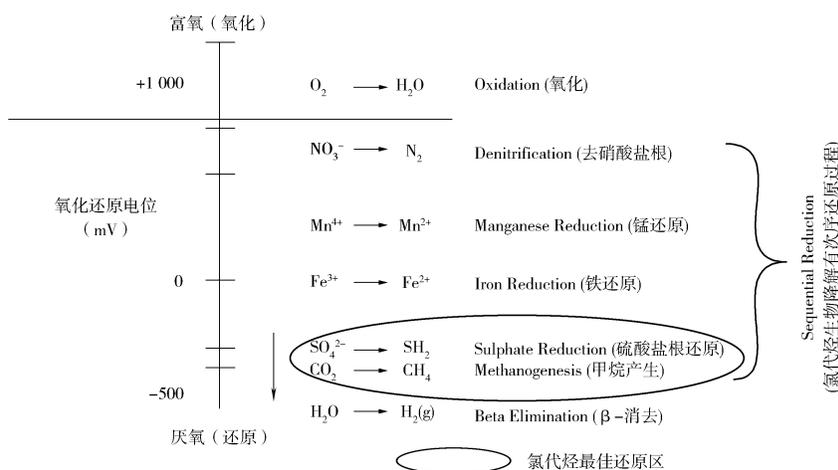


图 1 氯代烃在地下水中的自然生物降解过程示意

Fig 1 Natural attenuation mechanisms for chlorinated solvents in groundwater

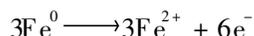
3 纳米铁还原机制

纳米铁由纳米级 (10 nm ~ 100 nm)、细菌大小的零价铁粒子组成。纳米铁对许多有机氯污染物的快速降解可在原位或异位氧化还原过程中完成, 其中污染物作为电子受体, 纳米铁作为电子供体。利用纳米铁修复地下水已经成为一门新技术, 能有效除去环境中许多采用常规化学方法或微生物难以降解的污染物。Zhang^[10]研究表明, 纳米铁能有效降解一系列常见污染物, 包括氯代烃、有机氯农药和硝基苯等。用纳米铁处理的卤代烃有机污染物^[10]包括: ①氯甲烷, 四氯化碳 (CCl₄)、氯仿 (CHCl₃)、二氯甲烷 (CH₂Cl₂)、氯甲烷 (CH₃Cl); ②氯化苯, 六氯苯 (C₆Cl₆)、五氯苯 (C₆HCl₅)、四氯苯 (C₆H₂Cl₄)、三氯苯 (C₆H₃Cl₃)、二氯苯 (C₆H₄Cl₂)、氯苯 (C₆H₅Cl); ③农药, DDT (C₁₄H₉Cl₅)、林丹 (C₁₂H₆Cl₆); ④三卤甲烷, 溴仿 (CHBr₃)、二溴 (CHBr₂Cl)、一溴二氯甲烷 (CHBrCl₂); ⑤氯化乙烯, 四氯乙烯 (C₂Cl₄)、三氯乙烯 (C₂HCl₃)、顺式二

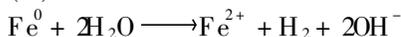
氯乙烯 (C₂H₂Cl₂)、反式二氯乙烯 (C₂H₂Cl₂)、1, 1-二氯乙烯 (C₂H₂Cl₂)、氯乙烯 (C₂H₃Cl); ⑥其他多氯碳氢化合物, 多氯联苯 (PCBs)、五氯酚、1, 1, 1-三氯乙烷 (CCl₃CH₃)。

以 1, 1, 1-三氯乙烷为例, 应用纳米铁降解的过程被描述为厌氧腐蚀。如下所述, 一般有 4 个反应过程将会同时发生^[19]。

(1) 纳米铁作为还原剂直接提供电子给一个吸附在中性表面的氯代烃:



(2) 金属铁和水的厌氧腐蚀产生氢气:



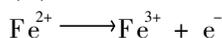
(3) 金属铁作为氢气和氯代烃反应的催化剂。

氢气是由于和水进行厌氧腐蚀而在金属铁表面产生的, 理论上这些反应在没有催化剂的条件下没有动力学效应:



在没有添加催化剂时,铁中的杂质或表面缺陷可被认为是催化剂。

(4)溶液中的亚铁作为还原剂:



因为纳米铁的去氯机制是非生物性的,纳米铁技术不依赖于微生物来降解氯代烃。描述氯代烃和纳米铁反应的一般方程如下:



铁提供一个电子,即在反应中作为还原剂并从卤代烃中移去一个氯原子。其反应速率取决于可供电子数量,而电子数量又与可反应的表面积有关。因此,可通过扩大表面积,提高降解速率。纳米粒子在地下水中有较好的迁移特性,其胶状性质能长期保持悬浮,形成一个原位还原治理区域。

4 纳米铁在地下水中的修复效应

纳米铁泥浆可在压力或重力作用下被注射到需要治理的地下水污染源区或污染羽,当其与水混合时,形成黑咖啡浓度和颜色的纳米铁泥浆,使之可以随地下水流动到无法达到的地下污染区。纳米粒子在地下水中迁移,逐步形成原位治理区。由于无深度限制,纳米铁泥浆可被注入到钻探和采样设备可以检测到的任意深度的地下污染区中。纳米铁不仅可以治理污染羽,还可以治理高浓度污染源区。由于纳米铁在注射区内诱导形成较强的还原条件,刺激了能够加强卤代烃降解的厌氧微生物群落的生长。

Zhang^[10]测试了纳米铁对大量污染物的转化情况,结果最显著的是在污染土壤和地下水中检测出的卤代有机化合物(见表 1),提出纳米铁粒子对多种常见环境污染物,如氯化有机溶剂、有机氯农药及多氯联苯等有高效降解作用。有铁介质参与的反应效果是使 pH 值升高,溶液中氧气及其他潜在氧化物的迅速消耗及产生的氢气,造成反应系统的氧化还原电位降低。测试结果表明,在反应体系中 pH 值升高了约 2~3,氧化还原电位(ORP)在 -900 mV ~ -500 mV 之间变化,而在场地中试中 pH 值只升高了 1,ORP 在 -500 mV ~ -300 mV 之间,由此可以推测是其他机制减缓了化学变化^[10]。Zhang 也提出纳米铁粒子的结构变化可以使修复过程更快更有效。

2000 年相关报道提及纳米铁修复技术在场地中的第一次应用^[18]。纳米粒子可在土壤和水中保

持 8 周以上,且可随水流动 20 多 m。在另外一项研究中,纳米铁注射几天后,三氯乙烯(TCE)便有 99% 被还原。

自 2003 年以来,美国 USEPA 已应用纳米铁技术对 40 多个受 TCE 污染的场地地下水进行了现场试验。2005 年,美国 NAVFAC^[18]对 3 个受 TCE 污染的地下水修复中试经验表明,纳米铁注射的关键是要使地下水产生较强的氧化还原电位(ORP < -400 mV),从而促进非生物 β-消去反应。如果还原程度不够(ORP < -200 mV),便会加强 TCE 的自然生物衰减和水解作用,并产生 cis-1,2-DCE 和 VC 等更有害的中间产物。

中试证实,铁与含水层介质的比率需要达到 0.004,从而使纳米铁注射后地下水的氧化还原电位达到 < -400 mV 的要求。在制作纳米铁泥浆时,应尽量避免过量用水,水最好要脱氧,以避免注射前发生氧化反应。另外,还需要短期监测 TCE 和中间产物(cis-1,2-DCE 和 VC),以证实纳米铁注射后地下水中产生了较强的还原电位,以及非生物 β-消去反应的顺利进行^[9,20]。

5 潜在风险与问题

影响生态毒性的因素和过程很复杂,且人造纳米粒子对生物体的影响取决于许多性质,包括潜在的溶解性、潜在的聚合度、粒子表面性质、暴露环境,以及生物体的生物化学、生理和行为特征。尽管可用间接数据表明其对于生态环境的风险可能较低,但对环境和人类健康影响的知识仍有限。

Tratnyek 和 Johnson^[14]对纳米粒子在环境修复中的形态、反应和迁移的研究表明,现今对于纳米铁技术基本进程的理解仍然不够完善,并且还在不断演变。此外,这些不确定因素不仅对大规模的修复工程实施造成困难,还使得纳米离子技术对人类和生态健康的风险评估难以顺利进行,尤其是在用纳米铁(或相关材料)对环境原位修复多孔介质方面,尚没有任何研究和发展从实质上提出风险问题。因此,许多组织提出了“预防”主张,建议禁止纳米粒子原位修复,与此同时,也有一些研究人员建议多方位的研究应该同时进行。

自然纳米铁氧化物颗粒和在其表面吸附金属(如铜)的结合物已被迁移到矿区下游数公里处,显示了这些胶状纳米粒子移动和转运吸附污染物的能力^[20]。虽然纳米粒子自身也许不具备毒性,

它们所携带的污染物却可能有。铁纳米粒子可以结合并携带铜,而铜对于藻类、开花植物、真菌有毒性临界值,仅次于汞和银。

目前还没有检测和监控环境中纳米粒子的标准方法,较少的定量分析技术费时且需要昂贵设备和专业知识。因为没有监管要求检测环境纳米粒子或其他粒子(如在饮用水中的粒子),因而纳米粒子释放到环境中的形态与迁移数据及信息严重缺乏。总体来看,在无粒子聚集的充分基线数据之前,很难推断纳米粒子在生态系统水平上的毒性和病理学特点。现在仍然没有可以用来追踪纳米粒子作为生物监测方案中一部分的生物标记,尽管现有的毒性测试适用于纳米粒子,但在无法测量纳米粒子浓度时不可能进行风险评估^[20]。

6 结语

在众多有环境影响的纳米技术的应用中,使用包含零价铁的纳米粒子修复地下水污染是一种具有潜在优势的原位化学还原技术。然而,该技术仍有许多不确定性,使之在工程及对人类和生态健康的风险评估中较难直接应用。现今我国还未高度重视污染场地地下水的研究工作,更无系统化地研究纳米铁在地下水修复中的工程应用,因而建议开展纳米铁技术及相关材料与设备的研发,着重研究纳米铁的环境与生态负效益及相关的检测技术,使得纳米铁在地下水修复中的应用更具有安全性。

[参考文献]

- [1] 薛禹群,张幼宽.地下水污染防治在我国水体污染控制与治理中的双重意义[J].环境科学学报,2009,29(3):474-481.
- [2] 郑春苗,万力.中国地下水科学的机遇与挑战[M].北京:科学出版社,2009.
- [3] 骆永明.污染土壤修复技术研究现状与趋势[J].化学进展,2009,21(Z1):558-566.
- [4] 李广贺,李发生,张旭,等.污染场地环境风险评估与修复技术体系[M].北京:中国环境科学出版社,2010.
- [5] LIX, ELLIOTT D W, ZHANG W. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects[J]. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2006, 31: 111-122.
- [6] HULING S G, PIVETZ B E. In-situ chemical oxidation[M]. Oklahoma USA: Engineering Issue United States Environmental Protection Agency, 2009.
- [7] IIRC. Permeable reactive barriers: lessons learnt and new directions[M]. Washington DC, USA: Interstate Technology and Regulatory Council, 2005.
- [8] KOMNITSAS K, BARTZAS G, PASPALIARIS I. Inorganic contaminant fate assessment in zero-valent iron treatment wells[J]. Environmental Forensics, 2006, 7: 207-217.
- [9] GAVASKAR A, TATAR L, CONDIT W. Cost and performance report nanoscale zero-valent iron technologies for source remediation, Contract Report CR-05-007-ENV[R]. Naval Facilities Engineering Command(NAVEAC), 2005.
- [10] ZHANG W. Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2003, 5: 323-332.
- [11] ZHANG W, ELLIOTT D W. Application of iron nanoparticles for groundwater remediation[J]. Remediation Journal, 2003, 16(2): 7-21.
- [12] ELLIOTT D W, LIEN L, ZHANG W. Degradation of lindane by zero-valent nanoparticles[J]. Journal of Environmental Engineering, 2009, 135: 317-324.
- [13] GENG B, JIN Z, LIT, et al. Kinetics of hexavalent chromium removal from water by chitosan-Fe(0) nanoparticles[J]. Chemosphere, 2009(75): 825-830.
- [14] TRATNYEK P G, JOHNSON R L. Nanotechnologies for environmental cleanup[J]. Nanotoday, 2006, 1(2): 44-48.
- [15] LU Y, PHENRATT, LOWRY G V. Effect of TCE concentration and dissolved groundwater solutes on NZVI promoted TCE dechlorination and H₂ evolution[J]. Environmental Science and Technology, 2007, 41(22): 7881-7887.
- [16] LU Y, LOWRY G V. Effect of particle age (Fe⁰) and solution pH on n-ZVI reactivity: H₂ evolution and TCE dechlorination[J]. Environmental Science and Technology, 2006, 40(19): 6085-6090.
- [17] KEANE E. Fate, transport and toxicity of nanoscale zero-valent iron used during Superfund remediation[M]. Washington DC, USA: Prepared for the United States Environmental Protection Agency by National Network for Environmental Management, Duke University, 2009.
- [18] BARBEE G. Fate of chlorinated aliphatic hydrocarbons in the vadose zone and groundwater[J]. Groundwater Monitoring Review (winter edition), 1994: 129-140.
- [19] VARADHISAN, GILL H, BLACKMAN R A, et al. Full scale nanoiron injection for treatment of groundwater contaminated with chlorinated hydrocarbons[C]. Orlando, Florida, USA: Natural Gas Technologies 2005 Conference, 2005.
- [20] KARN B, KUKENK T, OTTO M. Nanotechnology and in situ remediation: a review of the benefits and potential risks[J]. Environmental Health Perspectives, 2009, 117(12): 1823-1831.

责任编辑 李文峻 姚朝英 薛光璞 陈宝琳