



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202109156

中图分类号 X703

文献标识码 A

吴乃瑾, 李培中, 张文, 等. 纳米零价铁对衰减停滞期氯代烃污染地下水的实地修复[J]. 环境工程学报, 2021, 15(12): 3907-3915.

WU Naijin, LI Peizhong, ZHANG Wen, et al. Field remediation of chlorinated hydrocarbon contaminated groundwater in a stalling period by nano-zero-valent-iron[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(12): 3907-3915.

纳米零价铁对衰减停滞期氯代烃污染地下水的实地修复

吴乃瑾^{1,✉}, 李培中¹, 张文², 王海见¹, 张骥¹, 李翔¹, 荣立明¹, 宋云¹

1. 北京市科学技术研究院资源环境研究所, 工业场地污染与修复北京市重点实验室, 北京 100089

2. 中科鼎实环境工程有限公司, 北京 100102

第一作者: 吴乃瑾 (1989—), 女, 博士, 副研究员。研究方向: 污染场地修复及地下水污染控制。E-mail: wujin310@126.com

✉通信作者

摘要 在处于衰减停滞期的氯代烃污染场地, 进行了液相纳米零价铁 (nZVI) 的现场制备, 并针对目标含水层完成了 nZVI 的 2 次原位注入。监测结果表明, nZVI 的原位注入可有效削减高浓度的氯乙烯 (VC) 且减缓其向下游的迁移。在第 2 次注入 nZVI 后期, 在距注入井 1 m 的上游和下游监测井中, 氯代乙烯整体呈现降低的趋势; 而上游监测井中的氯代乙烷则发生显著反弹; 在距注入井 2 m 的下游监测井中, 各氯代烃均发生持续降解。总铁浓度变化结果表明, 原位注入过程促使部分 nZVI 短期内向上游发生了定向迁移, 导致注入初期上游监测井中氯代烃的削减程度高于下游监测井。乙烯浓度的大幅升高 (由 $1\ 490\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $4\ 110\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 印证了距注入井 2 m 的下游监测井中脱氯反应最为显著且彻底, 可推测下游适量 nZVI 的引入有效刺激了含水层优势微生物的协同降解。nZVI 原位注入可作为以 VC 污染为主的衰减停滞期地下水修复的有效手段。以上研究结果可为实际场地大规模治理修复提供参考。

关键词 纳米零价铁; 原位注入; 氯代烃; 地下水修复

氯代烃是当今污染场地最为常见的一类有机物, 在地下主要依靠重力作用迁移, 相对不易被含水层介质吸附, 易随地下水迁移并形成大面积污染羽^[1-3]。在自然条件下, 氯代烃可通过生物/非生物的还原作用发生衰减。然而, 衰减产生的小分子产物 (VC, 1,2-二氯乙烷) 往往具有更高的碳氯键解离能和生物毒性^[4-5], 导致后期非生物/生物还原受到抑制, 进而出现高毒性小分子氯代烃的累积, 并导致脱氯过程的减缓甚至停滞。

近年来, 将 nZVI 用于环境污染治理已逐步发展为一种新的污染控制技术^[6-7]。然而, nZVI 的尺寸效应导致其易团聚、易失活, 因而限制了其在实际工程中的应用。目前已有多种途径可有效延长其稳定性, 如分散剂改性^[8-10]、表面硫化、包覆氧化铁/二氧化硅/乳化膜^[11-13]、调节体系 pH 偏

收稿日期: 2021-09-27; 录用日期: 2021-11-11

基金项目: 国家自然科学基金青年项目 (41907159); 国家重点研发计划 (2018YFC1801400); 北京市科技计划课题 (Z161100001216008)

碱性延长保存时间^[14]等。其中,羧甲基纤维素(CMC)相对于其他分散剂在实地修复应用中对nZVI具有最佳的稳定效果^[10]。国内外已有不少利用各种nZVI材料开展实地修复的案例,总结分析已有研究结果^[15-17]发现,nZVI注入后一段时间内,化学还原协同激活的生物作用对母体氯代烃具有较好的脱氯效果,但随着nZVI的失活及其有限的生物刺激能力,后期仍旧会出现产物累积或停滞现象。

本研究在华北某污染区选择了一块以含有高浓度VC为主的污染场地作为中试区,前期调查结果表明,该区域含水层氯代烃衰减缓慢且污染物以难降解的小分子氯代烃为主。为克服nZVI在运输过程中的安全及易失活等问题,利用自行研发的nZVI一体化制备设备开展了CMC分散的液相nZVI的现场制备,同时依据氯代烃浓度的实时变化开展了2次原位注入。在注入点上下游分别设置监测井,对氯代烃、总铁和乙烯浓度进行了监测分析,目的在于评价nZVI的现场制备及2次注入对衰减停滞期氯代烃污染地下水治理效果的可行性,以期今后地下水污染大规模综合治理工程及其他同类型污染场地的修复提供参考。

1 材料与方法

1.1 场地信息

中试区位于华北某污染区第1(潜水)含水层,该层分布于地表填土层及其下部的粉土层中,主要接受大气降水补给,水位埋深在1.00~3.26 m,厚度为4~5 m。在其下部,分布有厚度为7~8 m的以粉质黏土和黏土为主的弱透土层。中试区修复深度为0~5 m(埋深),含水量约30 m³,区域地下水流向为自北向南。前期调查结果表明,该层地下水污染物主要是以氯代脂肪烃为主的挥发性有机物,污染最重的点位主要超标指标为9 950 μg·L⁻¹ VC、3 110 μg·L⁻¹ 1,1,2-三氯乙烷(1,1,2-TCA)、230 μg·L⁻¹ 三氯乙烯(TCE)、149 μg·L⁻¹ 1,2-二氯乙烷(1,2-DCA)。

1.2 注入井及监测井布设

原位注入开始前,选择污染浓度较轻且距高浓度污染点较远的下游区域,建设注入井且开展水力参数实验。在距水力参数实验注入井分别为0.5、1、1.5、2 m的下游设置4口监测井。将制备的液相nZVI以重力自流方式注入,注液前记录各监测井水位,开始注液后,间隔一定时间记录各监测井水位变化。注液刚停止时(总注入时长为80 min),4口监测井(由近及远)水位分别抬升79.0、21.5、11.6、4.5 cm。此时距离注入井最近的监测井水位开始回落,其余3口监测井水位继续抬升。注液停止4 h后,4口监测井水位分别抬升24.0、28.0、14.6、7.5 cm,16 h后基本回复至初始水位。由此判断重力自流条件下,nZVI水力影响半径可达2 m,但对1~2 m处的影响相对较弱。基于此,选择在场地调查中污染最重的点位处,设置药剂注入井IW开展原位注入,依据水利影响半径在注入点上下游布设3口地下水监测井(MW1~MW3),如图1所示。监测井MW1位于注入点上游,距注入点直线距离1 m;监测井MW2、MW3位于注入井下游,距IW直线距离分别为1 m和2 m。

1.3 药剂制备及注入

采用一体化快速制备设备,通过液相还原的方法实现现场快速制备CMC分散的nZVI,具体制备方式如图2所示。首先,在高剪切配制罐内通过高速搅拌的方式制备均匀的CMC溶液,同时通入氮气保证缺氧环境,待

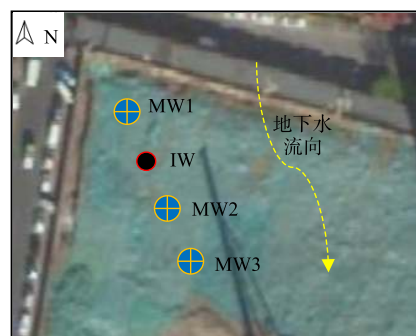


图1 中试区注入井(IW)及监测井(MW)分布示意图
Fig. 1 Distribution diagram of injection well (IW) and monitoring wells (MW) in pilot area

水溶液溶解氧质量浓度小于 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，加入 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 固体粉末继续搅拌均匀，之后在还原剂配制罐制备 KBH_4 溶液，以低流速泵入高剪切配制罐，待反应超过 30 min 以后，将制备的 CMC-nZVI 汇入药剂暂存罐，并在氮气保护下维持慢速搅拌状态，等待注入。暂存罐的出料口通过注入管路与药剂注入井 IW 相连，注入管路上装配有阀门、注药泵、压力表、流量计。注药泵在 $0.5\sim 0.9 \text{ MPa}$ 的压力下将液相 nZVI 通过注入井注入到地下水环境中，注入流量为 $50 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 。通过这种药剂制备与注入同步进行的方式，以减少注入过程带来的 nZVI 损失。

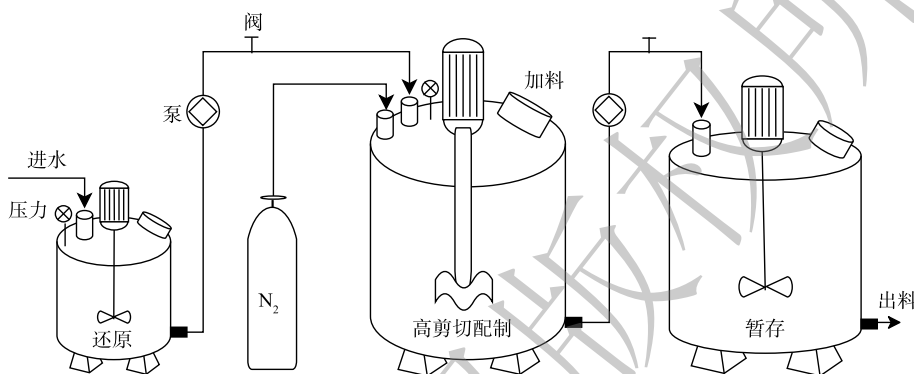


图 2 nZVI 现场制备设备及过程示意图

Fig. 2 Schematic diagram of on-site preparation equipment and process of nZVI

中试区所需 nZVI 的注入量根据表 1 中各电子受体的含量^[4,6,18-19]来计算。考虑到 nZVI 在地下环境中的无效消耗，实际注入量为理论计算值的 10 倍。首次注入 nZVI 溶液总体积约为 3 730 L (各物料用量为 19.9 kg $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、7.7 kg KBH_4 、3.7 kg CMC、3 700 L 水)；85 d 后在原药剂注入井完成了第 2 次注入，第 2 次注入 nZVI 溶液总体积约为 1 240 L (各物料用量为 6.6 kg $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、2.6 kg KBH_4 、1.2 kg CMC、1 230 L 水)。注入过程中制备的 nZVI 质量浓度均为 $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.4 nZVI 表征及地下水监测方法

采集新鲜制备的 CMC-nZVI 进行比表面积 (BET) 及形貌表征：利用全自动比表面分析仪 (Quandasorb SI) 测试样品的比表面积，以液氮作为冷阱，高纯度氮气作为吸附介质。利用德国卡尔蔡司公司的 Supra 55 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 和 Oxford 公司的 JEM-2100 型高倍透射电镜 (HRTEM) 对材料进行微观形貌表征。药剂注入后定期从监测井取样并监测地下水中的 VOCs、总 Fe 和乙烯的浓度，以考察 nZVI 的脱氯效果及分布情况。具体监测过程如下：注入开始前，取样检测作为背景值 (第 0 天)，取样后第 5 天首次注入结束，第 90 天第 2 次注入结束，期间分别在第 7、22、34、57、93、98、110 天取样并送第 3 方检测机构 (上海实朴检测技术服务有限公司) 进行测试分析。具体分析方法为：VOCs 采用 (USEPA 8260C-2006 挥发性有机物 气相色谱/质谱法) 进行测试；总铁采用 (USEPA 6020A-2007 电感耦合等离子体质谱法) 进行测试；乙烯采用 (USEPA RSK 175-2004 气相色谱法) 进行测试。

表 1 含水层主要化学反应计量关系

Table 1 Quantitative relationship of main chemical reactions in aquifer

电子受体	每摩尔电子受体还原所需的电子量/mol	所需零价铁摩尔数	稳态产物
O_2	4	2	OH^-
NO_3^-	5	2.5	N_2
TCE/ TCA	6	3	乙烯、乙烷
DCA	4	2	乙烯、乙烷
VC	2	1	乙烯、乙烷

2 结果与分析

2.1 CMC-nZVI 表征结果

现场利用一体化制备设备生产了不同体积的液相 CMC-nZVI, 其比表面积和形貌如表 2 和图 3 所示。结果表明, 合成的 nZVI 特性基本不受制备液体总量的影响, 比表面积为 $34.72\sim 45.23\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 其波动在可接受范围内, 符合实验室及文献中报道的经验值 ($20\sim 50\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)^[20-21]。SEM 及 HRTEM 表征结果也表明, 制备的大体量的 nZVI 颗粒尺寸基本维持在 100 nm 以下, 能够满足工程需要。

2.2 上游监测井中氯代脂肪烃浓度的变化

监测井 MW1 中地下水氯代烃的浓度变化如图 4 所示。首次注入初期, 各氯代乙烯浓度在短时间内迅速降低, 注药 2 d 后, 初始质量浓度高达 $22.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 VC 降低至 $260\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 削减了 98.8%, 四氯乙烯 (PCE)、TCE、顺 1,2-二氯乙烯 (cis-1,2-DCE)、1,1-二氯乙烯 (1,1-DCE) 分别削减了 90.8%、96.2%、96.5%、97.1%。除 VC 外的各氯代乙烯在低浓度水平维持 20 d 后, 随着上游地下水的补给, 在第 57 天逐渐回升至初始值, 此时 VC 浓度相较初始值削减了 24.4%。由此可推测, 注入初期氯代烃的浓度削减归因于 2 个方面: 一是新鲜制备的 nZVI 注入地下产生的强还原环境引起的非生物脱氯反应; 二是短时间内注入 nZVI 溶液的稀释作用。第 90 天第 2 次注入完成后, 各氯代乙烯浓度再次发生显著削减, 与第 57 天相比, VC、PCE、TCE、cis-1,2-DCE、1,1-DCE 在第 93 天分别削减了 88.7%、74.0%、74.0%、51.9%、85.1%。而在第 98 天, 各氯代乙烯随即出现了反弹。这主要归因于第 2 次注药量减少导致的稀释及还原持续时间缩短。然而值得注意的是, VC 质量浓度反弹至 $5\ 530\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时便达到峰值, 之后呈现下降的趋势, 其他氯代乙烯的变化趋势类似。只有 cis-1,2-DCE 作为

表 2 CMC-nZVI 的比表面积结果

Table 2 BET surface area of CMC-nZVI

批次	制备体积/L	BET比表面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
1	50	45.23
2	100	37.91
3	200	43.45
4	300	40.88
5	500	34.72

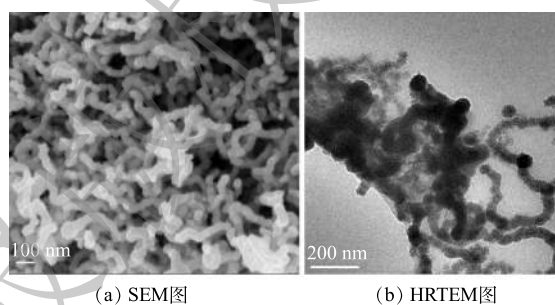
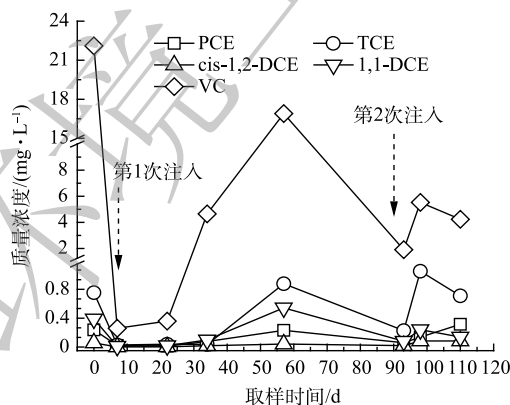
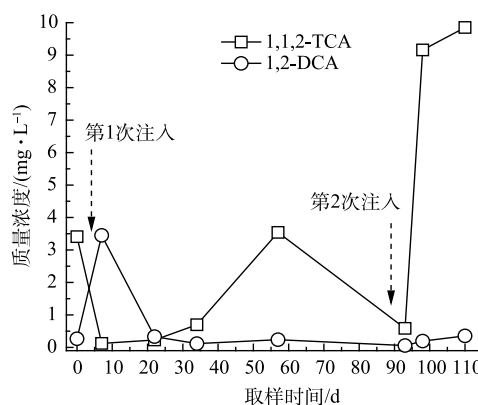


图 3 CMC-nZVI 的微观形貌 (制备体积: 500 L)

Fig. 3 Micro-morphology of CMC-nZVI (volume of liquid nZVI: 500 L)



(a) 氯代乙烯的质量浓度变化



(b) 氯代乙烷的质量浓度变化

图 4 监测井 MW1 中各氯代烃的浓度变化趋势

Fig. 4 Variation of chlorinated hydrocarbons in MW1 monitoring well

PCE 和 TCE 的次级代谢产物, 在第 2 次注入时短暂削减后浓度呈现上升趋势(由 $20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 上升至 $84 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 该中间产物常被作为生物脱氯过程的指示剂^[22]。1,1,2-TCA 浓度在首次注入后短期内削减了 96.4%, 1,2-DCA 浓度随之同步升高, 此时 1,1,2-TCA 逐步氢解脱氯。然而在第 57 天, 1,2-DCA 和 1,1,2-TCA 浓度均回复至初始值。在第 2 次注入后, 二者均发生更为显著的反弹, 尤其是 1,1,2-TCA 的浓度反弹至初始值的 3~4 倍。由此判断, MW1 监测井中氯代乙烷发生脱氯降解的占比较小。二者的不规则浓度波动^[23]可能是由以下 3 点造成的: 原位注入液体的稀释作用、注入过程致使土壤空隙中赋存的氯代乙烷再次释放以及地下水的迁移扩散。综合来看, nZVI 的原位注入可有效削减上游监测井中的高浓度的 VC。

2.3 下游监测井中氯代脂肪烃浓度变化

监测井 MW2 位于注入井 IW 下游 1 m 处, 其地下水氯代烃的浓度变化情况如图 5 所示。首次注入 2 d 后, VC 由 $16.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降低至 $5.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 29 d 后削减至 $3.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。PCE、TCE、1,1-DCE 浓度在注入 2 d 后分别削减了 30.3%、37.4%、34.9%, 之后逐步反弹。对比发现, 在首次注入初期, MW2 中氯代乙烯整体的削减程度反而低于上游的 MW1, 由此推测, 注药过程可能会导致液态的 nZVI 在短期内随不均匀的空隙及优势通道向上游监测井发生部分定向移动, 这需要结合铁的分布情况进一步分析。除 VC 外, 52 d 后各氯代乙烯随着地下水的运移, 浓度均回到初始水平。VC 浓度 52 d 后虽有一定反弹, 然而与初始值相比, 仍削减了 57.1%。与监测井 MW1 相比, 首次注入后期监测井 MW2 中污染物的反弹现象减弱, 由此证明 nZVI 的原位注入可有效削弱上游高浓度的 VC, 减弱其向下游的扩散。在第 2 次注入后期, MW2 中各氯代乙烯浓度变化与 MW1 类似, 在第 110 天均呈现下降的趋势。而氯代乙烷中, 仅 1,1,2-TCA 在首次注入初期削减了 42.7%, 之后便迅速回升。第 2 次注入后, 氯代乙烷浓度均反弹至高于初始值, 与 MW1 不同的是, 第 110 天, 开始呈现下降趋势。结合 MW1 和 MW2 的检测结果发现, nZVI 的 2 次原位注入对注入井附近区域中的氯代乙烷短期脱氯效果并不理想, 反而会因多次的注入过程及地下水运移导致氯代乙烷从上游污染源区释放并扩散至下游监测井 MW2 中。

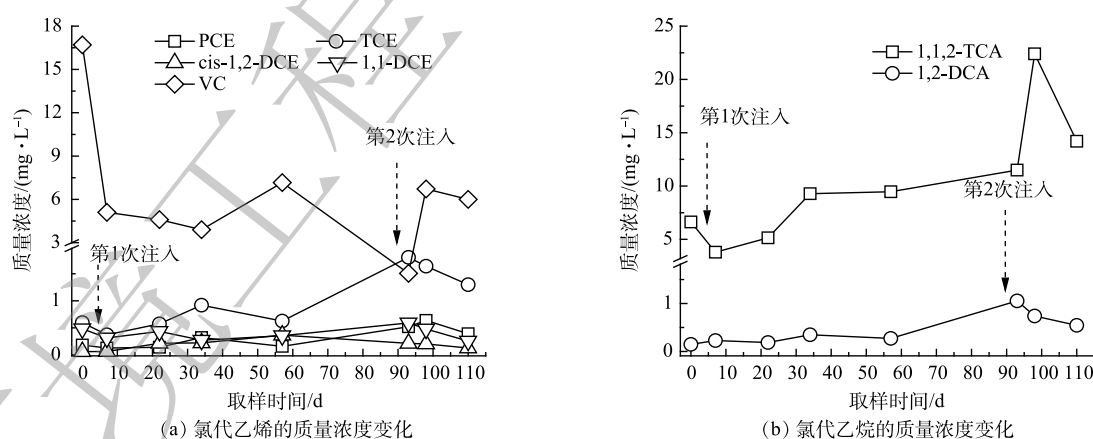


图 5 监测井 MW2 中各氯代烃的浓度变化趋势

Fig. 5 Variation of chlorinated hydrocarbons in MW2 monitoring well

监测井 MW3 位于注入井 IW 下游 2 m 处, 其地下水氯代烃的浓度变化如图 6 所示。由图 5 中可以看出, 除 VC 外, 其余各氯代乙烯的初始浓度均较低。VC 在第 7 天和第 57 天分别削减了 56.7% 和 93.7%, 其他氯代乙烯浓度并未发生明显变化。在首次注入完成后, 除第 34 天各氯代烃浓度出现了异常高值以外, 注入后将近 2 个月的时间内, 各氯代乙烯并未反弹, 高浓度 VC 反而呈现出大幅削减的趋势。这说明上游地下水在流经整个 ZVI 原位反应带到达 MW3 时, 氯代乙烯污染已

得到明显控制。第2次注入后, VC出现短暂的小幅反弹, 第110天继续降低至 $456 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 其余氯代乙烯则均满足地下水IV类标准。氯代乙烷与氯代乙烯浓度变化趋势相似, 1,1,2-TCA和1,2-DCA在第57天分别削减了86.4%和76.7%, 且未出现反弹。第2次注入后, 氯代乙烷浓度仍旧持续削减, 最终均达到地下水IV类标准。相较于MW1和MW2明显的反弹现象, 该监测井中各氯代烃在第2次注入后浓度均显著降低。实地结果表明, 单纯地依靠nZVI的本征还原难以短期内实现VC、1,2-DCA等小分子氯代烃的还原脱氯^[15,23], 而与生物作用协同则可加速这一过程^[24]。由此推测, 该监测井中氯代乙烷的显著降解可能得益于非生物和生物的协同作用。

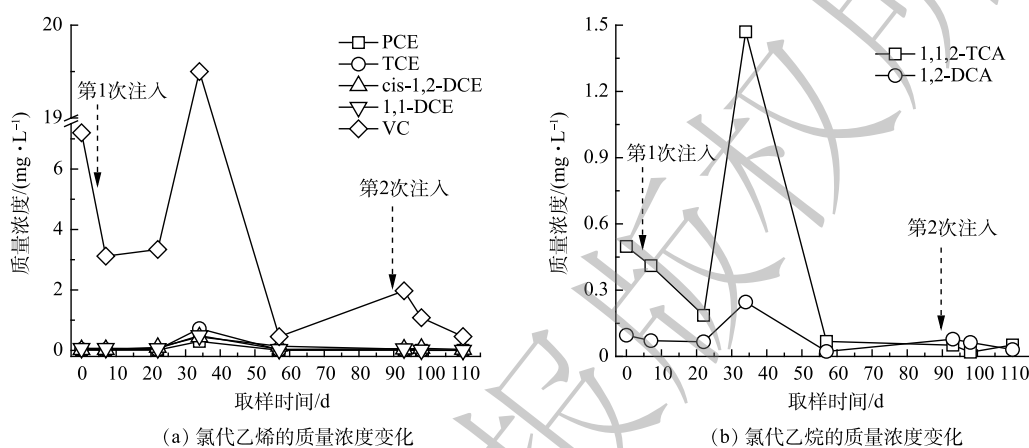


图6 监测井MW3中各氯代烃的浓度变化趋势

Fig. 6 Variations of chlorinated hydrocarbons in MW3 monitoring well

2.4 监测井总铁浓度的变化

为表征nZVI的分布情况, 对监测井中总铁的浓度进行了长期监测, 结果如图7所示。第7天监测井MW1中总铁质量浓度可达 $1210 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 远高于其他2口监测井。这解释了首次注入后上游MW1中各氯代烃削减程度高于下游这一现象, 进一步印证了药剂在注入过程中受水文地质的影响出现了部分定向移动, 从而导致注入初期nZVI浓度分布不均^[25]。随着nZVI快速消耗及向下游的迁移, 总铁质量浓度在1个月迅速降低至 $8.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 对上游补给的污染物无法持续形成高效原位还原反应带, 因此, 随着上游地下水的运移, 氯代烃浓度出现了逐步反弹。第2次注入后, MW1中总铁浓度变化趋势与首次注入后相同。MW2中总铁浓度变化趋势与MW1类似, 只是到达该点位的药剂剂量相较于MW1低了2个数量级, 第7天在该区监测到的铁质量浓度为 $16.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,

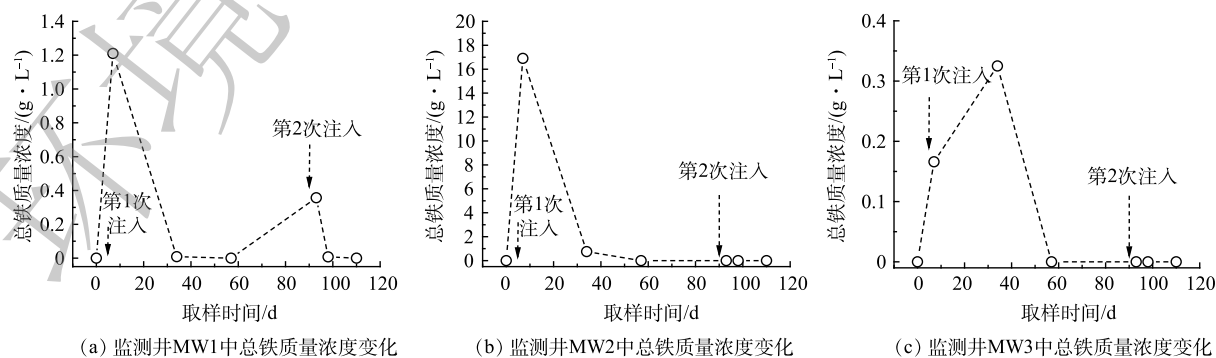


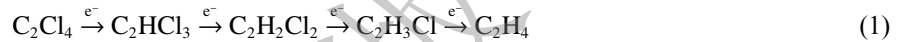
图7 各监测井中总铁浓度的变化

Fig. 7 Changes of total iron concentration in all monitoring wells

1 个月后降低至 $0.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。监测井 MW3 距离注入井最远，首次注入初期在该点位测得的总铁浓度最低 ($0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)，与另 2 口监测井不同的是，此处监测到的总铁浓度在前 30 d 是逐渐升高的，说明 nZVI 原位注入后除了被污染物消耗，还有一部分往下游方向发生了迁移。由于第 2 次注入药剂量的降低，MW2 和 MW3 在第 90 天后均未检测到总铁浓度的变化。已有研究证明：当 nZVI 的浓度大于 $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，会对微生物的生命活动产生抑制作用^[26]，而适量 nZVI 的加入可为优势脱氯菌提供适宜的生长环境及电子供体 H_2 ^[16]。下游监测井中的总铁浓度始终维持在较低水平，据此推测，nZVI 对下游地下环境带来的影响是持续且温和的，其产生的还原环境及电子供体极有可能刺激了土著优势微生物(脱卤呼吸菌、硫酸盐还原菌等)的活性，从而激发了生物脱氯和非生物脱氯的良好协同效应^[18]，促使 MW2 中的各氯代烃在二次注入后期呈现降低趋势及 MW3 监测井中各氯代烃发生持续降解。

2.5 监测井乙烯浓度的变化

在还原条件下，氯代烃可通过氢解反应(式(1))或 β -消除反应(脱去 HCl/同时脱去 2 个 Cl，式(2)~式(5))逐步脱氯最终生成产物乙烯^[27-28]，乙烯进一步通过加氢反应生成乙烷。



为进一步明确氯代烃是否发生脱氯降解，对各监测井中乙烯浓度进行了监测，如图 8 所示。由图 8 可知，MW1 种各氯代烃大幅降解的时间段内，乙烯浓度反而降低。造成这一结果的原因可能有 2 点：一是乙烯在强还原条件下加氢生成了乙烷^[29]；二是注入 nZVI 液体的稀释作用。而第 2 次注入后乙烯则呈现缓慢升高的趋势，说明第 2 次注入后氯代乙烯的逐步削减确实发生了脱氯反应^[17]。MW2 监测井中乙烯浓度在首次注入发生大幅削减后逐步回升，第 2 次注入后浓度仍处于较高水平。而 MW3 监测井中，首次注入后随各氯代烃浓度的显著降低，乙烯浓度大幅升高，52 d 后浓度为 $4\ 110 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，远高于乙烯的背景值 ($1\ 490 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)，这充分证明了 MW3 中的氯代烃在首次注入后期即发生了彻底脱氯^[17,22]。结合脱氯反应过程，产物乙烯可能来源于多种途径：氯乙烯的氢解脱氯、1,2-DCA 的 β 消除反应等。第 110 天后，随着各氯代烃的大幅削减，乙烯浓度也随之下降。综合分析 nZVI 原位注入的实地检测结果发现，氯代烃的非生物脱氯应仅在注入后短期内维持^[15,18,30]，

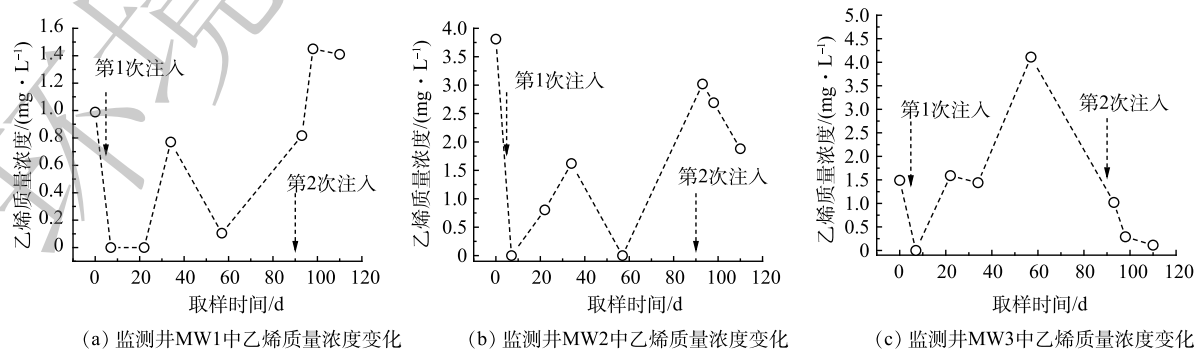


图 8 各监测井中乙烯浓度变化

Fig. 8 Changes of ethene concentration in all monitoring wells

而 MW3 中的各小分子氯代乙烯及氯代乙烷均发生了持续且显著的脱氯, 这往往归因于后期激活的生物协同作用^[18,23]。

3 结论

1) 在不同阶段向目标含水层注入 CMC-nZVI, 可有效削减衰减停滞期中氯代烃污染地下水中高浓度的 VC 并抑制其反弹, 从而减缓其向下游的迁移。

2) 第 2 次原位注入 nZVI 后, 在上游监测井 MW1 中, 氯代乙烯浓度短暂反弹后便逐步削减, 氯代乙烷浓度则显著回升; 在下游监测井 MW2 中, 各氯代烃浓度在第 2 次注入后期均呈现降低的趋势; 而下游监测井 MW3 中各氯代烃均发生了持续的降解。

3) 总铁浓度变化表明, 原位注入促使 nZVI 向上游发生了部分定向迁移, 从而导致注入初期上游监测井中氯代烃的削减程度高于下游监测井。

4) 乙烯浓度变化则印证了距离注入点 2 m 的下游监测井中脱氯效果最为显著和彻底。

参考文献

- [1] CHEN S, BEDIA J, LI H, et al. Nanoscale zero-valent iron@mesoporous hydrated silica core-shell particles with enhanced dispersibility, transportability and degradation of chlorinated aliphatic hydrocarbons[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 343: 619-628.
- [2] DAI C, ZHOU Y, PENG H, et al. Current progress in remediation of chlorinated volatile organic compounds: A review[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 65: 106-119.
- [3] HUANG B, LEI C, WEI C, et al. Chlorinated volatile organic compounds (Cl-VOCs) in environment: Sources, potential human health impacts and current remediation technologies[J]. *Environment International*, 2014, 71: 118-138.
- [4] LIU Z, BETTERTON E A, ARNOLD R G. Electrolytic reduction of low molecular weight chlorinated aliphatic compounds: Structural and thermodynamic effects on process kinetics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(5): 804-811.
- [5] SONG H, CARRAWAY E R. Reduction of chlorinated ethanes by nanosized zero-valent iron: Kinetics, pathways, and effects of reaction conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(16): 6237-6245.
- [6] CRANE R A, SCOTT T B. Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 211: 112-125.
- [7] JIANG D, ZENG G, HUANG D, et al. Remediation of contaminated soils by enhanced nanoscale zero valent iron[J]. *Environmental Research*, 2018, 163: 217-227.
- [8] VELIMIROVIC M, SCHMID D, WAGNER S, et al. Agar agar-stabilized milled zerovalent iron particles for in situ groundwater remediation[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 563-564: 713-723.
- [9] GASTONE F, TOSCO T, SETHI R. Green stabilization of microscale iron particles using guar gum: Bulk rheology, sedimentation rate and enzymatic degradation[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2014, 421: 33-43.
- [10] CIRTIU C M, RAYCHOUDHURY T, GHOSHAL S, et al. Systematic comparison of the size, surface characteristics and colloidal stability of zero valent iron nanoparticles pre-and post-grafted with common polymers[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 390(1): 95-104.
- [11] LV Y, NIU Z, CHEN Y, et al. Synthesis of SiO₂ coated zero-valent iron/palladium bimetallic nanoparticles and their application in a nanobiological combined system for 2, 2', 4, 4-tetrabromodiphenyl ether degradation[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(24): 20357-20365.
- [12] STEFANIUK M, OLESZCZUK P, OK Y S. Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 287: 618-632.
- [13] LI Y, ZHAO H, ZHU L. Remediation of soil contaminated with organic compounds by nanoscale zero-valent iron: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 760: 143413.
- [14] ZHAO X, LIU W, CAI Z, et al. An overview of preparation and applications of stabilized zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation[J]. *Water Research*, 2016, 100: 245-266.
- [15] KOCUR C M D, LOMHEIM L, MOLEND A O, et al. Long-term field study of microbial community and dechlorinating activity following carboxymethyl cellulose-stabilized nanoscale zero-valent iron injection[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(14): 7658-7670.
- [16] DONG H, LI L, LU Y, et al. Integration of nanoscale zero-valent iron and functional anaerobic bacteria for groundwater remediation: A review[J]. *Environment International*, 2019, 124: 265-277.
- [17] GARCIA A N, BOPARAI H K, CHOWDHURY A I A, et al. Sulfidated nano zerovalent iron (S-nZVI) for in situ treatment of chlorinated solvents: A field study[J]. *Water Research*, 2020, 174: 115594.
- [18] WANG X, XIN J, YUAN M, et al. Electron competition and electron selectivity in abiotic, biotic, and coupled systems for dechlorinating chlorinated aliphatic hydrocarbons in groundwater: A review[J]. *Water Research*, 2020, 183: 116060.
- [19] GUAN X, SUN Y, QIN H, et al. The limitations of applying zero-valent iron technology in contaminants sequestration and the corresponding countermeasures: The development in zero-valent iron technology in the last two decades (1994-2014)[J]. *Water Research*, 2015, 75: 224-248.

- [20] CHOE S, CHANG Y Y, HWANG K Y, et al. Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron[J]. *Chemosphere*, 2000, 41(8): 1307-1314.
- [21] 郑西来, 唐凤琳, 辛佳, 等. 污染地下水零价铁原位反应带修复技术: 理论·应用·展望[J]. *环境科学研究*, 2016, 29(2): 155-163.
- [22] TRUEX M J, VERMEUL V R, MENDOZA D P, et al. Injection of zero-valent iron into an unconfined aquifer using shear-thinning fluids[J]. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 2011, 31: 50-58.
- [23] WEI Y T, WU S C, YANG S W, et al. Biodegradable surfactant stabilized nanoscale zero-valent iron for in situ treatment of vinyl chloride and 1, 2-dichloroethane[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 211-212: 373-380.
- [24] HERRERO J, PUIGSERVER D, NIJENHUIS I, et al. Combined use of ISCR and biostimulation techniques in incomplete processes of reductive dehalogenation of chlorinated solvents[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 648: 819-829.
- [25] LUNA M, GASTONE F, TOSCOA T, et al. Pressure-controlled injection of guar gum stabilized microscale zerovalent iron for groundwater remediation[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2015, 181: 46-58.
- [26] KOENIG J C, BOPARAI H K, LEE M J, et al. Particles and enzymes: Combining nanoscale zero valent iron and organochlorine respiring bacteria for the detoxification of chloroethane mixtures[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 308: 106-112.
- [27] NOBRE R, NOBRE M, CAMPOS T, et al. In-situ biodegradation potential of 1, 2-DCA and VC at sites with different hydrogeological settings[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 340(1): 417-426.
- [28] NOBRE R C M, NOBRE M M M. Natural attenuation of chlorinated organics in a shallow sand aquifer[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 110: 129-137.
- [29] GU Y, WANG B, HE F, et al. Mechanochemically sulfidated microscale zero valent iron: Pathways, kinetics, mechanism, and efficiency of trichloroethylene dechlorination[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(21): 12653-12662.
- [30] KOCUR C M D, LOMHEIM L, BOPARAI H K, et al. Contributions of abiotic and biotic dechlorination following carboxymethyl cellulose stabilized nanoscale zero valent iron injection[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(14): 8648-8656.

(责任编辑: 曲娜)

Field remediation of chlorinated hydrocarbon contaminated groundwater in a stalling period by nano-zero-valent-iron

WU Naijin^{1,*}, LI Peizhong¹, ZHANG Wen², WANG Haijian¹, ZHANG Ji¹, LI Xiang¹, RONG Liming¹, SONG Yun¹

1. Beijing Key Laboratory of Industrial Land Contamination and Remediation, Institute of Resources and Environment, Beijing Academy of Science and Technology, Beijing 100089, China

2. China State Science Dingshi Environmental Engineering Co. Ltd., Beijing 100102, China

*Corresponding author, E-mail: wujin310@126.com

Abstract In a chlorinated hydrocarbon contaminated site during a stalling period, the liquid phase nano-zero-valent-iron (nZVI) was prepared on-site, and twice of in-situ injections were completed for the target aquifer. Monitoring data showed that the in-situ injection of nZVI could effectively reduce the high concentration of vinyl chloride (VC) and slow down its migration to downstream. In the upstream and downstream monitoring wells 1 m away from the injection well, after secondary injection, VC decreased overall, while VC in the upstream monitoring wells rebounded significantly. However, in the downstream monitoring well 2 m away from the injection well, all chlorinated hydrocarbons degraded continuously. Variation of total iron concentration indicated that the in-situ injection promoted the directional migration of nZVI to upstream, which resulted in that the reduction of chlorinated hydrocarbons in the upstream was higher than that in the downstream at an initial stage. An obvious increase of ethylene concentration (from 1 490 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ to 4 110 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) confirmed that the dechlorination processes in the downstream 2 m away from the injection well were significant and complete. It was speculated that the influence of appropriate nZVI on the groundwater environment was likely to stimulate the synergistic degradation of the dominant microorganisms in aquifer. This study indicated that in-situ injection of nZVI can be used as an effective method for remediation of chlorinated hydrocarbon contaminated groundwater in a stalling period, and provide reference for the large-scale treatment of actual sites.

Keywords nZVI; in-situ injection; chlorinated hydrocarbons; groundwater remediation