

1,1,1-三氯乙烷和 1,4-二噁烷复合污染地下水的超声协同降解研究

李炳智, 朱 江*

(上海市环境科学研究院, 上海 200233)

摘 要:以某场地 1,1,1-三氯乙烷(TCA)和 1,4-二噁烷(1,4-D)复合污染地下水为研究对象,探讨了超声(US)与氧化剂[$S_2O_8^{2-}$ (PS)和 H_2O_2]协同降解目标污染物的效能、影响因素和急性毒性抑制效应。结果表明,室温 25 °C、初始 pH8.2、氧化剂/1,4-D 摩尔比 200:1、超声频率 400 kHz、强度 $2.67\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、功率 100 W 时,复合污染地下水经 4 种体系处理 4 h,其中“US+PS+ H_2O_2 ”耦合体系的降解效果最佳,TCA 可完全去除,1,4-D 去除率为 33%。基于两种污染物的去除效果,PS、 H_2O_2 投量和反应温度对耦合体系污染物去除影响较大,较佳氧化剂投量为:PS、 H_2O_2 与 1,4-D 摩尔比分别为 1000:1 和 200:1。按该投量且控温时 TCA 和 1,4-D 分别经 6 h 和 10 h 后完全去除,其急性毒性抑制效应分别降低 98.81%和 99.87%;非恒温时温度逐渐增至 60 °C,目标污染物去除速度明显加快,相比恒温时耗时分别缩短 1 h 和 3 h。试验证明,超声协同降解工艺是一种有应用前景的修复 TCA 和 1,4-D 复合污染地下水的有效方法。

关键词:1,1,1-三氯乙烷;1,4-二噁烷;地下水污染;超声;协同降解

中图分类号:X523 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2015)11-2183-07 doi:10.11654/jaes.2015.11.021

Degradation of 1,1,1-Trichloroethane and 1,4-Dioxane Co-existed in Groundwater by Ultrasonics-Oxidant Systems

LI Bing-zhi, ZHU Jiang*

(Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China)

Abstract: In China there is little information available about the degradation of 1,1,1-trichloroethane (TCA) and 1,4-dioxane (1,4-D) in groundwater. Here the efficiencies, influencing factors and acute toxicity effects of TCS and 1,4-D degradation in ultrasonics (US) and/or oxidants [persulfate (PS) and H_2O_2] systems were examined. Results showed that the “US+PS+ H_2O_2 ” system exhibited the best treatment performance, in which 100% of TCA and 33% of 1,4-D were degraded within 4 h at 25 °C, initial pH of 8.2, oxidant/1,4-D molar ratio of 200:1, ultrasonic frequency of 400 kHz, ultrasonic intensity of $2.67\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ and power of 100 W. Oxidants (PS and H_2O_2) and reaction temperature had important impacts on the removal of TCA and 1,4-D. The optimum oxidant doses were: H_2O_2 /1,4-D=200:1, and PS/1,4-D=1000:1. At a constant temperature of 25 °C, TCA and 1,4-D were completely removed after 6 h and 10 h, and the acute toxicities of treated groundwater were decreased by 98.81% and 99.87%, respectively. Rising temperature gradually to 60 °C enhanced the degradation rates of target pollutants, and shortened degradation time by 1 h and 3 h, respectively. These results show that ultrasonics plus oxidants is a promising method for remediating concurrently contaminated groundwater with TCA and 1,4-D.

Keywords: 1,1,1-trichloroethane; 1,4-dioxane; groundwater contamination; ultrasonics; joint degradation

收稿日期:2015-05-25

基金项目:国家自然科学基金(41303095);上海市自然科学基金(13ZR1435200,12ZR1426500);上海市人才发展资金(201320);上海市环保局重大科研项目(沪环科 2014-07);上海市环保局青年基金(H214305);上海市环科院青创基金(CX201304)

作者简介:李炳智(1979—),男,山东青州人,博士,高级工程师,从事污染土壤与地下水修复研究。E-mail:libingzhi2000@zju.edu.cn

* 通信作者:朱 江 E-mail:jzh@sjtu.edu.cn

挥发性氯代溶剂是全球地下水中检出率最高的一类污染物,其主要作为清洗剂、金属脱脂剂等被大规模生产和应用^[1-2],可追溯的生产、使用史长达30年之久。由于在长期的氯代溶剂[尤其1,1,1-三氯乙烷(TCA)]生产过程中以环醚1,4-二噁烷(1,4-D)作为稳定剂,比如商业化TCA通常含有2%~8%(质量百分比)的1,4-D^[3],所以存在氯代溶剂污染的地下水通常亦伴有1,4-D污染^[4-5]。但很长一段时间以来,在一些氯代溶剂污染场地调查中传统上并未将1,4-D列为关注污染物;另外,由于1,4-D检测方法的限制,忽视了对其调查及修复;而一旦将1,4-D作为场地地下水关注污染物,原仅有针对氯代溶剂的场地修复设计需做重大调整^[6]。直至2012年,美国空军(US Air Force, USAF)相关污染场地的报告方凸显地下水环境1,4-D和氯代溶剂复合污染问题的重要性^[7-8]。

氯代溶剂(如TCA)长期接触可引起肝脏、神经系统及人体循环系统疾病,因此美国EPA设定饮用水中TCA最高污染水平为 $0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,我国也将TCA列入“水中优先控制污染物”名单^[9]。1,4-D是一种潜在的人类致癌物^[10],目前美国联邦政府尚未制定强制性1,4-D最高污染水平(MCL),但美国EPA已给出饮用水中二噁烷的健康咨询值($3\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)。

对于1,4-D污染的地下水,由于其具有良好的水溶性($4.31\times 10^5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)和稳定的杂环结构,常规地下水修复处理技术包括空气吹脱、炭吸附和生物处理对其去除效果均欠佳;一些以强氧化性自由基(氧化电位大于2.0 V)产生为特征的高级氧化工艺(Fenton试剂、UV/H₂O₂、O₃/H₂O₂、过硫酸盐和超声等)对其降解效果虽显著,但成本较高^[5,11-14]。对于氯代溶剂污染地下水,潜力较大的修复技术主要包括渗透反应墙(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)及基于监测的自然衰减(Monitored Natural Attenuation)等^[15-16]。对于二者伴生的地下水污染修复问题,国内外相关研究甚少。国外已有研究主要关注TCA及其代谢污染物对1,4-D生物降解的影响^[17],以及TCE伴生1,4-D污染地下水的生物降解潜力^[8],国内这方面的研究工作尚属空白。因此,亟需开发一种经济、高效、绿色和快速的技术来修复二者复合污染的地下水。

过硫酸盐(PS)活化高级氧化技术是一类新兴的有机物污染场地化学修复技术,由于固体PS易存储、运输,稳定性和水溶性好以及成本相对低廉的特点^[18],在国内外环境修复领域受到广泛关注。PS在热、光、

过渡金属、碱、微波、超声等条件下可活化产生强氧化性的硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$, $E_h=2.6\text{ V}$),理论上可降解大部分有机污染物^[19-25]。尽管PS活化高级氧化技术在TCA污染地下水修复方面已有相关室内模拟试验研究,但该技术对TCA和1,4-D复合污染地下水的修复效能尚无量化评价研究。

鉴此,本文以典型场地TCA和1,4-D复合污染地下水为研究对象,在既有超纯水背景优化工况参数基础上,尝试性开展超声辅助氧化剂技术异位修复复合污染地下水特性研究,旨在为这一新型技术在氯代烃污染地下水修复技术应用方面积累试验参数和提供实践指导。

1 材料和方法

1.1 材料和试验用水

1,1,1-三氯乙烷(纯度99.5%)、1,4-D(纯度99%)、Na₂S₂O₈(纯度98.0%)、NaCl(纯度99.5%)、Na₂SO₃(98%)、HNO₃(A.R., 65%~68%)和NaOH(A.R., 96%)均购自上海晶纯试剂有限公司。其他试剂均为分析纯。

试验所用污染地下水取自某污染场地地下水监测井(约-1.0 m),主要氯代烃污染物为TCA(约 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)和1,4-D(约 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),pH8.2,水温25℃,电导率 $1480\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,溶解氧(DO) $0.80\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,氧化还原电位(ORP)-155 mV,NO₃⁻ $0.21\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,SO₄²⁻ $1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,Cl⁻ $375.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,TOC $36.3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,Mn $310.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,Fe²⁺ $0.075\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,PO₄³⁻ $0.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,S²⁻ $0.022\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。场地内浅层地下水流向总体上为由东南流向西北,场地低于地表60 m内的地层分别为填土、粉质粘土/粘土质粉砂、砂质粉土、浑浊的淤泥质粘土、淤泥质粘土、粉质粘土和砂质粉土。微水试验表明,粘土质粉砂层水力传导系数介于 $1.25\times 10^{-7}\sim 2.56\times 10^{-4}\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 之间。粉质材料(粘土质粉砂或砂质粉土)的水力传导系数比底部的粘土材料(粉质粘土或粘土)高出一到两个数量级,而相同粉质层内的水平水力传导系数为纵向水力传导系数的1.2~4.5倍。粉质层水平和纵向水力传导系数之间的差异通常比粘土材料的小。由于地下水表面呈棕黄色且含悬浮固体较多,为便于分析测试和排除干扰,地下水经 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 膜抽滤后备用。进行试验前再添加TCA和1,4-D污染物至初始检测浓度,并使之充分溶解,现配现用。

1.2 试验方案

试验开始前配制污染物母液,用移液枪移取既定

体积的 TCA 和 1,4-D 至容量瓶内,用地下水加满、定容,瓶塞处分别用聚四氟乙烯膜和封口膜密封,1400 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 磁力搅拌 30 min,待污染物完全溶解后,静置、备用。

试验用超声反应系统由超声发生器、超声换能器及 40 mL 吹扫反应瓶组成。超声发生器频率为 400 kHz,输出功率为 0~100 W 可调(中科院东海声学研究所),400 kHz 超声发生器超声密度为 $2.67 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。声空化反应在一个开放的不锈钢圆盘(直径 8 cm)上进行,圆盘底部直接与换能器相连,在连接部位采用聚四氟乙烯 O 型圈密封。圆盘置于水浴系统中,反应温度控制在 $(25\pm 2)^\circ\text{C}$,反应在带有聚四氟乙烯膜衬垫盖的玻璃瓶(体积约 42 mL)内进行。试验开始时,先将既定体积 PS 母液注入反应瓶,然后迅速移入既定体积污染物母液,再用地下水充满后立即旋紧瓶盖,快速倒置摇匀后置于不锈钢圆盘上。开启超声发生器,反应计时开始,在不同时间用注射器抽取 1 mL 水样进行分析。所有试验中,反应溶液均为现场配制,每组试验设置 3 个重复,试验结果取平均值,用 SPSS14.0 统计软件对实验结果进行统计, P 值小于 0.05。

1.3 分析项目与方法

TCA 和 1,4-D 定量分析采用 P&T-GC。吹扫捕集条件为:吹扫温度 20°C ,吹扫流量 $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,吹扫时间 11 min。GC 分析条件为:样品进样量 $1.0 \mu\text{L}$,进样口温度 240°C ,分流比 20:1,色谱柱 DB-VRX($60 \text{ m}\times 0.25 \text{ mm}\times 1.4 \mu\text{m}$),柱流量 $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。程序升温: 45°C 保持 10 min,以 $12^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温到 190°C ,保留 2 min,再以 $6^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温到 225°C ,保留 1 min。检测器 FID,氢气流量 $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,空气流量 $400 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,检测器温度 300°C 。

经过不同处理后的地下水急性毒性测试方法采用国家标准水质急性毒性的测定——发光细菌法(GB/T 15441—1995)。分析前,样品先按化学剂量反应系数添加亚硫酸钠以除掉样品中残余的氧化剂。样品的毒性效应量化为 EC_{50} 值(15°C 曝露 15 min 导致发光强度降低 50%时的有毒物浓度,以污染地下水的百分含量表示)。pH 值采用 DELTA 320 酸度计(Mettler-Toledo,瑞士)进行测量。

2 结果与讨论

2.1 不同体系修复预研究

根据超纯水背景得出的优化试验条件,首先研究

了室温 25°C 、初始 pH 值 8.2 时污染地下水在不同修复体系单独超声(US)、US+ H_2O_2 (H_2O_2 /1,4-D 摩尔比 200:1)、US+PS (PS/1,4-D 摩尔比 200:1) 和 US+PS+ H_2O_2 (H_2O_2 和 PS 与 1,4-D 摩尔比均为 200:1)时对复合污染物的去除情况,如图 1 和图 2 所示。

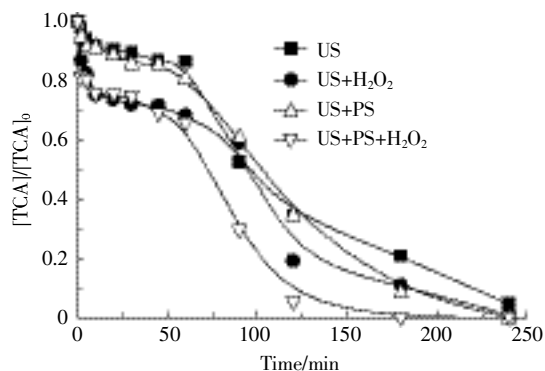


图 1 不同体系对污染地下水中 TCA 的降解

Figure 1 TCA degradation in contaminated groundwater by different treatments

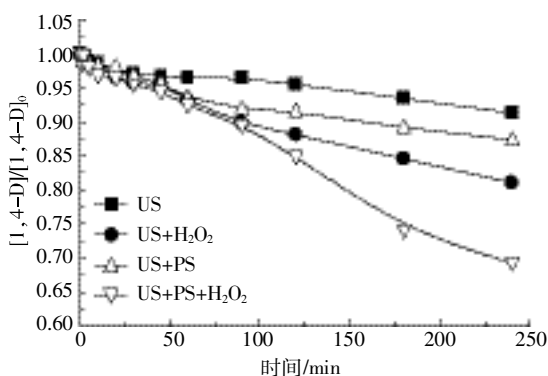


图 2 不同体系对污染地下水中 1,4-D 的降解

Figure 2 1,4-D degradation in contaminated groundwater by different treatments

由图 1 可知,上述四个反应体系 250 min 内 TCA 基本降解完毕,其中 US+PS+ H_2O_2 体系的降解效果最佳,200 min 左右已完全降解,其浓度($\text{Ct}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)衰减较好地遵从二次多项式:

$$\text{Ct}=0.000\ 05\ t^2-0.110\ 8\ t+22.365(R^2=0.967)$$

不同于 TCA 的降解,1,4-D 降解速率较为缓慢,即使降解效果最佳的 US+PS+ H_2O_2 体系,其 240 min 后降解率仅为 33%左右,远低于 TCA 的降解率。从 1,4-D 和 TCA 与自由基($\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4\cdot^-$)的二级反应速率常数(表 1)来看,前者与自由基反应速率常数远高于后者,就这一角度而言,1,4-D 的降解速率应快于 TCA,但试验结果却与此相反。这一现象只能从污染物不同的降解机理角度来解释:TCA 易挥发,其热解

反应占比较大,而 1,4-D 与水混溶、不易挥发,热解反应占比较小^[26]。由此可以推测,TCA 绝大部分在空化泡内或空化泡-溶液交界面处进行热解反应,而 1,4-D 的降解大部分在液相本体内进行,小部分在空化泡内或空化泡-溶液交界面处进行热解反应。

表 1 常温 25 °C 时 TCA 和 1,4-D 与 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4\cdot^-$ 的
二级反应速率常数

Table 1 Second-order reaction rate constants of TCA and 1,4-D
with radicals $\cdot\text{OH}$ and $\text{SO}_4\cdot^-$ at 25 °C

物质名称	$k_{\cdot\text{OH}}/\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	参考文献	$k_{\text{SO}_4\cdot^-}/\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	参考文献
TCA	$2.0\times 1.0^8\sim 1.0\times 10^8$	[27-28]	约 1.0×10^7	[29]
1,4-D	3.1×10^9	[30]	7.3×10^7	[30]

需要指出的是,在 H_2O_2 和 PS 与 1,4-D 摩尔比均为 20:1 时,两种污染物均无明显降解,可能与地下水中天然存在的还原性物质(Naturally Present Reduced Species, NPRS)有关,它们含量的多寡取决于污染场地特殊的水文地质条件。在用氧化剂对污染土壤和地下水进行修复时,它们往往会消耗相当一部分的氧化剂,这部分氧化剂被称为“Natural Oxidant Demand(NOD)”^[31]。NOD 的测定一般按照标准的流程来进行。由此推测,地下水中 NPRS 通过与目标污染物竞争 PS 和(或)体系产生的自由基,从而使得 PS 消耗量大幅增加,由超纯水背景 10:1 剧增到 200:1,反应时间倍增(从 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 2 h 延长至 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 4 h,甚至更久),进而使后期修复成本大幅增加。

由上述试验结果可知,超声与氧化剂的协同技术与单一超声或单一过硫酸盐氧化相比,可以更为经济、高效地同时去除 TCA 和 1,4-D,而且可以在常温常压下进行,比较安全环保,设备简单、易于操作。更重要的是,这种技术可以在超声空化气泡内、空化气泡和液相界面、液相本体内三个反应位对挥发性污染物、半挥发性污染物和难挥发性污染物分别进行降解和破坏,因而其针对的污染物频谱范围宽。从经济性角度而言,单一 AOPs 的处理成本往往高于耦合的 AOPs^[32],且过硫酸盐和其他 ISCO 技术的耦合是未来发展的方向之一^[33]。从氧化能力来看,过硫酸盐和 H_2O_2 协同超声的高级氧化技术不仅可以产生选择性的强氧化性的硫酸根自由基($\text{SO}_4\cdot^-$),还能生成非选择性的羟基自由基($\text{HO}\cdot$),能够充分发挥两种自由基的协同效应。综上认为,超声与氧化剂的协同降解工艺具有良好的应用前景。

2.2 PS 剂量的再优化

在温度 25 °C、 $\text{H}_2\text{O}_2/1,4\text{-D}=200:1$ 、污染地下水初

始 pH 值 8.2、TCA 和 1,4-D 初始浓度均为 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、超声频率 400 kHz、超声强度 $2.67\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、功率 100 W 时,通过试验进一步研究 PS 剂量变化对目标污染物去除的影响,结果如图 3 和图 4 所示。随 PS 与 1,4-D 摩尔比从 50:1 增至 1000:1 时,TCA 去除率并没有单调增大(图 3),当摩尔比超过 200:1 时,继续增大 PS 剂量对 TCA 去除率改善不显著。不同于 TCA,1,4-D 去除率随 PS 剂量增大而增大(图 4)。综合两种污染物去除效果,暂定摩尔比 1000:1 为最佳的 PS 投加剂量。

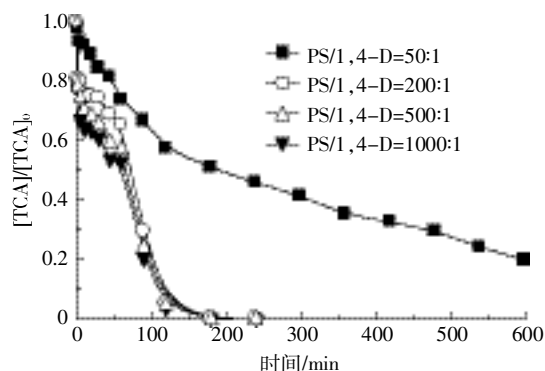


图 3 PS 剂量变化对 TCA 去除的影响

Figure 3 Effects of persulfate doses on removal of TCA

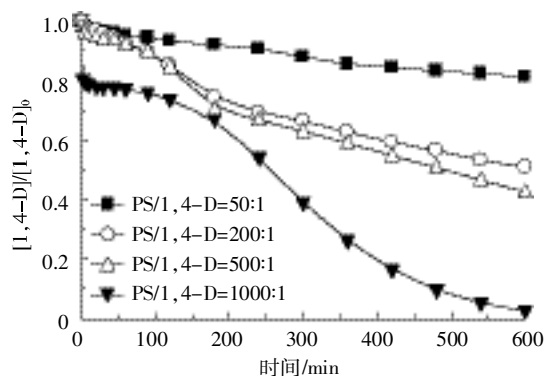


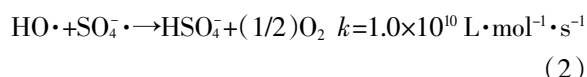
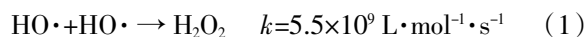
图 4 PS 剂量变化对 1,4-D 去除的影响

Figure 4 Effects of persulfate doses on removal of 1,4-D

2.3 H_2O_2 剂量的再优化

在温度 25 °C、 $\text{PS}/1,4\text{-D}=1000:1$ 、污染地下水初始 pH 值 8.2、TCA 和 1,4-D 初始浓度均为 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、超声频率 400 kHz、超声强度 $2.67\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、功率 100 W 时, H_2O_2 与 1,4-D 摩尔比改变对两种污染物去除情况的结果如图 5 和图 6 所示。随着 $\text{H}_2\text{O}_2/1,4\text{-D}$ 摩尔比从 100:1 逐渐增大到 500:1,TCA 降解速率呈现先增大后减小的趋势,且摩尔比为 200:1 时降解效果较好(图 5)。而随着 H_2O_2 浓度增

大,对 1,4-D 的降解影响变化较小(图 6)。推测原因可能是:当 H_2O_2 浓度逐渐增大时,由此产生的 $\text{HO}\cdot$ 数量增加^[34],而当自由基数量超过一定的阈值后,会产生自由基之间的相互终止反应(式 1 和式 2)^[35],使得自由基的利用率降低,导致污染物的去除率不升反降。



2.4 温控对复合污染物降解的影响

超声波在媒质中传播是依靠媒质中质点振动进行的,各振动质点并不随着波的传播面而向前移动,沿波动方向传播的只是能量。在这个过程中,媒质将会产生各种物理效应,包括机械效应、热效应和空化效应。热效应是由于媒质吸收了超声能量引起温度升高,使超声能量转换为热能。超声频率越高,媒质吸收能量越显著。

本研究中,大部分超声试验都在恒温环境下进行,主要依靠外部循环水的持续流动使超声反应保持近似恒温。但现场原位中试放大时,超声时间较长可

能致水温急剧上升,从而对反应器本身造成损害。通常情况下,液面必须浸没超声换能器上表面,而且换能器所处水温不宜超过 60°C ,以免对内部器件造成不利影响。为此,试验对比研究了恒温(25°C)与否对污染物的去除差异,并对非恒温时水温进行了实时监测和记录。试验结果如图 7 所示。

由图 7 可知,与恒温 25°C 相比,非恒温加快了污染物的去除,完全去除耗时分别缩短约 1 h 和 3 h,而且随超声时间延长,体系水温逐渐上升,由最初的 25°C 增加至 10 h 时约 60°C 。这可能是由 PS 热活化引起的。有研究表明,PS 在 $35\sim 130^\circ\text{C}$ 范围内会发生分解生成强氧化性的硫酸根自由基^[34,36-39]。随着温度的升高,PS 能活化产生更多的硫酸根自由基,从而加大 TCA 的去除效率。温度对热活化 PS 氧化 TCA 有较大影响, 20°C 时 TCA 基本没有降解, 30°C 时 10 h 去除率为 68.4%, 40°C 时 8 h 去除率为 99.4%, 50°C 时 2 h 去除率为 99.0%^[40]。

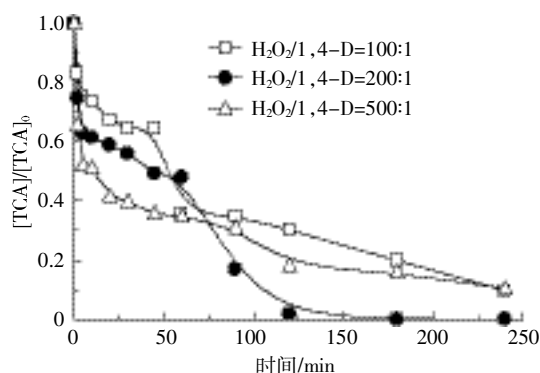


图 5 H_2O_2 剂量变化对 TCA 去除的影响

Figure 5 Effects of H_2O_2 doses on removal of TCA

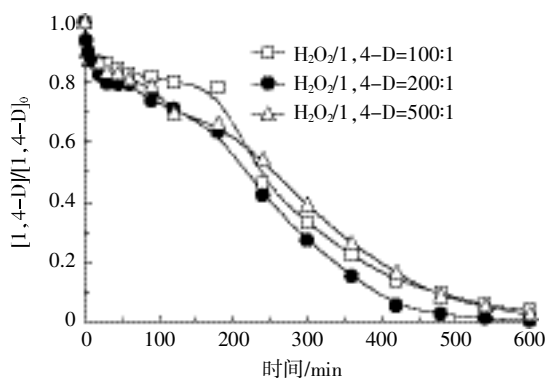


图 6 H_2O_2 剂量变化对 1,4-D 去除的影响

Figure 6 Effects of H_2O_2 doses on removal of 1,4-D

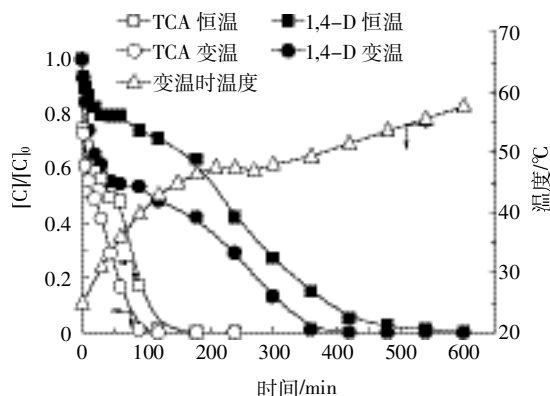


图 7 超声装置恒温 and 变温对目标污染物去除的影响

Figure 7 Effects of reaction temperature on removals of contaminants

通过上述试验可知,随着反应进行,超声发生器内部温度会逐渐升高。鉴于试验使用超声发生器功率较小、温升较慢,但如在污染场地进行中试放大应用时,温升将变得愈加显著,灵活掌握超声时间、适时作降温处理就显得尤为必要。

2.5 污染地下水修复前后急性毒性变化

研究人员通常以目标污染物的去除性能来评价某种工艺或者技术的优劣。但在实际污染地下水的修复时,仅考虑目标污染物的去除显然是不够的,其在降解过程中会逐渐转化为一系类降解产物,实时地追踪它们的归趋转化对于现有的试验条件极具挑战性。可行的替代方法是,在考虑目标污染物的去除性能以外,还须关注修复后水质的安全性。因此,试验考察了

污染地下水处理前后的生物急性毒性分析。

生物急性毒性分析采用 Biotox[®]细菌发光分析技术,以明亮发光杆菌 *Photobacterium phosphoreum* T3 小种(中科院南京土壤研究所提供)发光强度的抑制进行量化。试验结果如图 8 所示。

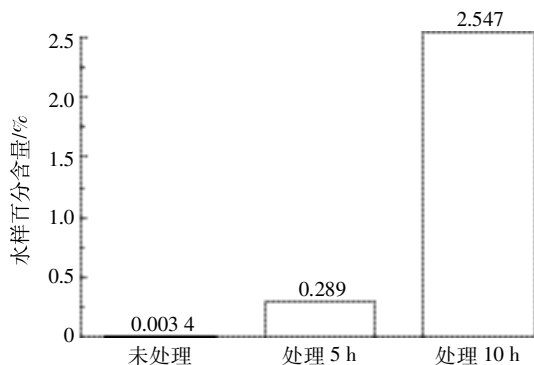


图 8 耦合体系处理 5 h、10 h 前后污染地下水水质急性毒性的变化

Figure 8 Changes of acute toxicity of contaminated groundwater treated by integrated process for different intervals

由图 8 可知,污染地下水经耦合体系处理 5、10 h 后,在目标污染物已被完全去除(约 6 h 和 10 h)前提下,其急性毒性效应大幅下降,推测可能是 TCA 和 1,4-D 被转化为具有较低毒性的产物,反应停止时毒性抑制效应分别降低了 98.81%(5 h) 和 99.87%(10 h),表明有毒物质在 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4\cdot^-$ 等自由基以及超声局部高温高压效应下得到了降解,并转化为低毒性或无毒物质。这一结果说明,耦合体系能够明显地降低氯代烃类化合物-TCA 污染地下水对好氧微生物的抑制效应,是一种有前途的修复氯代烃污染地下水并使其脱除毒性的方法。

3 结论

(1)在室温 25 ℃、初始 pH 值 8.2、氧化剂/1,4-D 摩尔比 200:1、超声频率 400 kHz、强度 $2.67 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和功率 100 W 条件下,某 TCA 和 1,4-D 复合污染地下水经 4 种体系处理 4 h,其中“US+PS+ H_2O_2 ”协同体系降解效果最佳,TCA 可完全去除,1,4-D 去除率仅为 33%;但氧化剂/1,4-D 摩尔比为 20:1 时两种污染物无明显降解现象。

(2)PS/1,4-D 摩尔比为 200:1 时,TCA 去除效果较好,继续加大 PS 投量对 TCA 去除无重大影响,而对 1,4-D 影响较大,较佳摩尔比为 1000:1。

(3) H_2O_2 /1,4-D 摩尔比从 100:1 增大至 500:1

时,对 TCA 去除效果影响较 1,4-D 大,较佳摩尔比为 200:1。

(4)非恒温条件耦合体系温度由初始 25 ℃升至约 60 ℃(10 h),目标污染物去除加快,可比恒温条件 TCA 和 1,4-D 完全降解所需时间分别缩短约 1 h 和 3 h,推测热活化 PS 分解生成硫酸根自由基是主要原因。

(5)TCA 污染地下水经协同体系异位修复 5 h 和 10 h 后,目标污染物分别在 6 h 和 10 h 被完全去除,其急性毒性抑制效应分别降低了 98.81%和 99.87%。

参考文献:

- [1] Stroo H F, Unger M, Ward C H, et al. Remediating chlorinated solvent source zones[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(11): 224A-230A.
- [2] Moran M J, Zogorski J S, Squillace P J. Chlorinated solvents in groundwater of the United States[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(1): 74-81.
- [3] Mohr T K G, Stickney J A, DiGuseppi W H. Environmental investigation and remediation: 1, 4-dioxane and other solvent stabilizers[M]. Boca Raton, FL: CRC Press, 2010.
- [4] Jackson R E, Dwarkanath V. Chlorinated decreasing solvents: Physical-chemical properties affecting aquifer contamination and remediation[J]. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 1999, 19(4): 102-110.
- [5] Zenker M J, Borden R C, Barlaz M A. Occurrence and treatment of 1, 4-dioxane in aqueous environments[J]. *Environmental Engineering Science*, 2003, 20(5): 423-432.
- [6] Treatment technologies for 1, 4-dioxane: Fundamentals and field applications, EPA Office of Solid Waste and Emergency Response[R]. EPA 542-R-06-009, 2006.
- [7] Anderson R, Anderson J K, Bower P A. Co-occurrence of 1, 4-dioxane with trichloroethylene in chlorinated solvent groundwater plumes at US Air Force installations: Fact or fiction[J]. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 2012, 8(4): 731-737.
- [8] Chiang S Y D, Mora R, Diguseppi W H, et al. Characterizing the intrinsic bioremediation potential of 1, 4-dioxane and trichloroethene using innovative environmental diagnostic tools[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2012, 14(9): 2317-2326.
- [9] 王 昭, 石建省, 张兆吉, 等. 我国“水中优先控制有机物”对地下水污染的预警性研究[J]. *水资源保护*, 2009, 25(1): 90-94.
WANG Zhao, SHI Jian-sheng, ZHANG Zhao-ji, et al. Groundwater contamination risk assessment: A Chinese list of preferred controlled organic pollutants in water[J]. *Water Resources Protection*, 2009, 25(1): 90-94.
- [10] Stickney J A, Sager S L, Clarkson J R, et al. An updated evaluation of the carcinogenic potential of 1, 4-dioxane[J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2003, 38(2): 183-195.
- [11] Diguseppi W, Whitesides C. Treatment options for remediation of 1, 4-dioxane in groundwater[J]. *Environmental Engineer: Applied Research and Practice*, 2007, 2: 1-7.

- [12] Son H S, Kim S K, Im J K, et al. Effect of bulk temperature and frequency on the sonolytic degradation of 1, 4-dioxane with Fe^0 [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(9):5394-5400.
- [13] Kwon S C, Kim J Y, Yoon S M, et al. Treatment characteristic of 1, 4-dioxane by ozone-based advanced oxidation[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, 18(6):1951-1955.
- [14] Shin J, Lee Y C, Ahn Y, et al. 1, 4-dioxane degradation by oxidation and sonication in the presence of different-sized ZVI in open-air system[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2012, 50(1/3):102-114.
- [15] 陈梦舫, 骆永明, 宋 静, 等. 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[J]. *环境监测管理与技术*, 2011, 23(3):85-89.
- CHEN Meng-fang, LUO Yong-ming, SONG Jing, et al. Natural attenuation mechanisms and the status of nano-iron technology for the remediation of chlorinated solvents in groundwater[J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2011, 23(3):85-89.
- [16] 张凤君, 王斯佳, 马 慧, 等. 三氯乙烯和四氯乙烯在土壤和地下水中的污染及修复技术[J]. *科技导报*, 2012, 30(18):65-72.
- ZHANG Feng-jun, WANG Si-jia, MA Hui, et al. Contaminations and remediation technologies of trichloroethylene and perchloroethylene in the soil and groundwater: A review[J]. *Science & Technology Review*, 2012, 30(18):65-72.
- [17] Mahendra S, Grostern A, Alvarez-Cohen L. The impact of chlorinated solvent co-contaminants on the biodegradation kinetics of 1, 4-dioxane[J]. *Chemosphere*, 2013, 91(1):88-92.
- [18] Lee Y C, Lo S L, Chiueh P T, et al. Microwave-hydrothermal decomposition of perfluorooctanoic acid in water by iron-activated persulfate oxidation[J]. *Water Research*, 2010, 44(3):886-892.
- [19] Gu X, Lu S, Li L, et al. Oxidation of 1, 1, 1-trichloroethane stimulated by thermally activated persulfate[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(19):11029-11036.
- [20] Furman O S, Teel A, Watts R J. Mechanism of base activation of persulfate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(16):6423-6428.
- [21] Yang S, Wang P, Yang X, et al. A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater: Microwave-activated persulfate oxidation[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21(9):1175-1180.
- [22] Lin Y T, Liang C, Chen J. Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(8):1168-1172.
- [23] Yan J, Lei M, Zhu L, et al. Degradation of sulfamonomethoxine with Fe_3O_4 magnetic nanoparticles as heterogeneous activator of persulfate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(2):1398-1404.
- [24] Chen W S, Su Y C. Removal of dinitrotoluenes in wastewater by sono-activated persulfate[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2012, 19(4):921-927.
- [25] Li B, Li L, Lin K, et al. Removal of 1, 1, 1-trichloroethane from aqueous solution by a sono-activated persulfate process[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2013, 20(3):855-863.
- [26] Stefan M I, Bolton J R. Mechanism of the degradation of 1, 4-dioxane in dilute aqueous solution using the UV/hydrogen peroxide process[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(11):1588-1595.
- [27] Beltran F J, Gonzalez M, Acedo B, et al. Contribution of free radical oxidation to eliminate volatile organochlorine compounds in water by ultraviolet radiation and hydrogen peroxide[J]. *Chemosphere*, 1996, 32(10):1949-1961.
- [28] Getoff N. Advancements of radiation induced degradation of pollutants in drinking and waste water[J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 1989, 40(7):585-594.
- [29] Tratnyek P, Powell J, Waldemer R. Improved understanding of in situ chemical oxidation contaminant oxidation kinetics[R]. Oregon Health & Science University. SERDP Project ER-1289, Final report, 2007.
- [30] Huie R E, Clifton C L, Kafafi S A. Rate constants for hydrogen abstraction reactions of the sulfate radical, SO_4^- : Experimental and theoretical results for cyclic ethers[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1991, 95:9336-9340.
- [31] Mumford K G, Thomson N R, Allen-King R M. Bench-scale investigation of permanganate natural oxidant demand kinetics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(8):2835-2840.
- [32] Mahamuni N N, Adewuyi Y G. Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2010, 17(6):990-1003.
- [33] Tsitonaki A, Petri B, Crimi M, et al. In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: A review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2010, 40(1):55-91.
- [34] House D A. Kinetics and mechanisms of oxidation by peroxydisulfate[J]. *Chemical Reviews*, 1962, 62(3):185-203.
- [35] Ji Y, Ferronato C, Salvador A, et al. Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: Implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 472:800-808.
- [36] Cho J, Fiacco R J, Brown A, et al. Evaluation of technologies for in situ remediation of 1, 1, 1-trichloroethane[C]//Proceedings of the Third International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds Monterey, CA. Gavaskar A R, Chen A S C, eds. Columbus, Ohio: Battelle Press, 2002.
- [37] Huang K C, Couttney R A, Hoag G E. Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE)[J]. *Chemosphere*, 2002, 49(4):413-420.
- [38] Peyton G R. The free-radical chemistry of persulfate-based total organic carbon analyzers[J]. *Marine Chemistry*, 1993, 41(1-3):91-103.
- [39] Tsitonaki A. Treatment trains for the remediation of aquifers contaminated with MTBE and other xenobiotic compounds[D]. Technical University of Denmark, Department of Environmental Engineering, 2008.
- [40] 顾小钢, 吕树光, 邱兆富, 等. 热活化过硫酸钠处理水溶液及泥浆系统中 1, 1, 1-三氯乙烷的研究[J]. *环境科学学报*, 2012, 32(6):1374-1380.
- GU Xiao-gang, LÜ Shu-guang, QIU Zhao-fu, et al. Oxidation of 1, 1, 1-trichloroethane in aqueous and slurry systems by thermally activated persulfate[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(6):1374-1380.