

四氯乙烯环境污染修复技术研究进展

宋志慧, 张元园* (青岛科技大学环境与安全工程学院, 山东青岛 266042)

摘要 四氯乙烯是一种难降解的氯代烯烃化合物, 被广泛用于干洗、金属清洁等各个生产部门及生活领域, 严重污染大气、地下水和土壤。近年来, 许多研究者采用各类技术对四氯乙烯进行降解, 并取得了一定成效, 这为四氯乙烯环境污染的修复提供了许多方法。目前的处理方法有物理法、化学法和生物法。物理方法主要包括电动法、曝气法、混合表面活性剂法, 化学方法包括化学还原法和光催化氧化法, 生物方法包括植物修复技术和微生物修复技术。最后对四氯乙烯的污染修复技术的发展作了展望。

关键词 四氯乙烯; 物理法; 化学法; 生物法

中图分类号 S181.3 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2015)01-219-04

Research Advances in Environmental Remediation Technologies for Perchloroethylene Pollution

SONG Zhi-hui, ZHANG Yuan-yuan* (College of Environment and Safety Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266042)

Abstract PCE is a refractory chlorinated alkene compound, it is widely used in various production sectors and areas of life, such as dry cleaning and metal cleaning and so on, it seriously pollutes air, groundwater and soil. In recent years, many researchers use various types of technology to degrade the PCE and achieve some successes; this provides many methods for the restoration of the environmental pollution of PCE. Current treatment methods include physical, chemical and biological methods. Physical methods include electric, aeration, and mixed surfactant method; chemical methods include chemical reduction and photocatalytic oxidation method; biological methods include bioremediation and phytoremediation technologies. Finally, the development of PCE remediation techniques is put forward.

Key words Perchloroethylene; Physical method; Chemical method; Biological method

四氯乙烯(Perchloroethylene, PCE)是一种难降解的有机化学品, 无色带有香味的透明液体, 有类似氯仿的气味, 与乙醇、乙醚、氯仿、甲苯等有机溶剂混溶, 不溶于水, 但具有强的溶解能力, KB值90, 是地下水中常见的污染物之一^[1-2]。四氯乙烯易挥发, 密度比水大, 属于重的非水相液体, 化学性质非常稳定。随着经济的发展和人民生活水平的提高, 三氯乙烯(Trichloroethylene, TCE)和四氯乙烯被广泛用作干洗剂、金属脱脂溶剂、有机合成中间体、脱硫剂、杀虫剂、化妆品制造、冰箱制冷剂^[3]等。据统计, 我国三氯乙烯的年使用量达到7万t以上, 并且每年以2位数增加^[4]; 2000年仅美国的干洗行业的四氯乙烯总用量就达9.1万t; 我国90%的干洗店使用四氯乙烯作为溶剂^[5]。谭晓钧等分析了深圳市干洗行业四氯乙烯的污染情况, 确定干洗业的四氯乙烯排放总量为116.3 t/a^[6]。近几年, 我国的临港石油化工工业发展迅速, 其中生产乙烯衍生物的企业也会排放含有聚氯乙烯的有机废水^[7]。

四氯乙烯可通过呼吸道和皮肤侵入人体, 导致不孕和高流产。室内四氯乙烯可导致不良分娩, 如低出生体重、小于胎龄儿、足月低体重、心脏缺陷等^[8]。2012年国际癌症研究机构认为四氯乙烯可能对人类致癌^[9]。人类接触低浓度的四氯乙烯蒸汽对皮肤黏膜、眼、呼吸道有刺激作用, 长期低剂量吸入可引起人体神经内分泌以及免疫系统的功能紊乱, 高浓度则造成中枢神经系统抑制、肝肾功能损伤, 导致晕眩、恶心、头痛及神志不清, 严重者可致死亡。四氯乙烯对接触者糖代谢和脂代谢也会有影响。我国规定车间空气中四氯乙烯时间加权平均容许浓度为200 mg/m³。有学者针对四氯乙烯

对一些植物和动物的毒性影响进行了研究。郭远明等采用净水法确定四氯乙烯对三疣梭子蟹和黄姑鱼幼鱼的毒性均为低毒^[10]。但四氯乙烯可能造成小鼠神经系统损伤; 影响小麦发育^[11]; 对草鱼的毒性为高毒^[12]。四氯乙烯被美国EPA列为优先控制污染物之一, 严格限制饮用水中四氯乙烯的浓度不得超过5 μg/L^[13]。

四氯乙烯较三氯乙烯毒性小些, 但仍不容忽视。国内外许多专家学者开展了许多四氯乙烯修复的研究工作。目前, 四氯乙烯的修复主要采用原位修复, 包括物理修复、化学修复和生物修复。笔者主要简述了物理修复的电动法、曝气法和混合表面活性剂法; 化学修复的还原法和光催化氧化法; 生物修复的植物修复和微生物修复。

1 物理修复

1.1 电动法 电动修复是20世纪80年代末兴起的原位修复技术, 是一种利用电势梯度和水力梯度运移污染物, 使这些化学物质在介质中发生迁移而被去除的方法, 可以很好地修复四氯乙烯污染的地下水和土壤。电动修复之所以备受关注, 是因为其具有一系列的优点, 如可以处理渗透性较低的土壤、多相不均匀介质、粒径不同的土壤等。实验室及实地的研究证明了电动修复可以去除地下水和土壤中的重金属、氯代烃等有机物。Bruell等研究了电动修复去除土壤和地下水中的氯代烃的效果, 试验证明这类物质可以被去除至溶解度以下, 六氯苯和四氯乙烯的去除率可达60%~70%^[14]。为了进一步提高电动修复法对四氯乙烯的去除率, Yeung等对污染土壤的电动修复方法做了进一步研究^[15]。Gholami等将电动法与非离子表面活性剂联合使用, 对人为污染的两个水平(10和30 g/kg四氯乙烯)和0.33 g/kg的Triton X-100的粘土土壤进行处理。结果显示, 电动处理后10和30 g/kg四氯乙烯的去除率分别为74.0%和89%^[16]。

作者简介 宋志慧(1974-), 男, 辽宁法库人, 副教授, 博士, 从事环境科学研究。* 通讯作者, 硕士研究生, 研究方向: 生态毒理学。

收稿日期 2014-11-26

1.2 曝气法 曝气法是指将气体(载气)通入水中,使之相互充分接触,使水中溶解气体和挥发性物质穿过气液界面,向气相转移,从而达到脱除污染物的目的。气提技术也可应用于土壤修复,如土壤气相抽提技术(Soil Vapor Extraction, SVE)。该技术主要基于污染物的原位物理脱除,通过人工向土壤中通入空气流促进有机物的挥发,由气流将土壤气相中的有机物带走,以达到净化目的^[17]。SVE 技术具有成本低、可操作性强、处理污染物的种类多、可由标准设备操作、不破坏土壤结构等显著特点^[18],对回收利用废物有潜在价值。目前,许多国内外学者做了大量的 SVE 试验和建模工作,对不同变量的影响做了较为系统的研究。殷甫祥等探讨了不同柱底面积/装土高度、不同土壤粒径、不同 VOC 的分子结构和性质等因素对 SVE 通风效率的影响^[19]。向华等进行了曝气技术去除四氯乙烯的试验研究,结果表明,曝气技术能够在较短时间内有效去除四氯乙烯,将初始浓度为国家标准 5 倍的四氯乙烯去除到国家标准限值以内^[20]。胡顺之通过实验室装置修复污染场地水样,发现曝气 30 min 后三氯乙烯去除率可达 99.7%,残留浓度低于国家标准限值^[21]。

目前,许多学者在气提的基础上进行改进,以期达到理想的效果。Couffin 等验证了真空膜蒸馏系统去除饮用水中的卤代挥发性有机物的可能性,该技术有待工艺优化^[22]; Shah 等采用渗透蒸发-气提技术去除地下水中的 VOCs,与单纯的气提相比,能够更有效地去除含量较少的 VOCs^[23]。

1.3 混合表面活性剂法 刘银平采用动态和静态试验研究了混合表面活性剂 SDS 和 Tween80 及单一活性剂对四氯乙烯的修复作用。结果显示,混合表面活性剂的临界胶束浓度(CMC)会随着 Tween80 浓度的增加而下降。在 CMC 以上,单一和混合表面活性剂都可以增大四氯乙烯的溶解度,并且四氯乙烯的平衡溶解度和表面活性剂的初始浓度有着很好的线性关系。3 SDS、1 Tween 80 的去除效果最好,其次是 1 SDS、1 Tween 80, Tween 80 的冲洗效果最差。表面活性剂浓度和无机盐越高、冲洗流速越小,对四氯乙烯的冲洗去除效率越高^[24]。单一表面活性剂的修复效果比混合表面活性剂的修复效果要差,所以在地下水污染修复时可以考虑混合表面活性剂的应用。

综上所述,物理方法可以快速有效地移除污染物,可以作为有效去除四氯乙烯的应急处理技术。但是只能使四氯乙烯从一个地方转移到另一个地方,不能完全使其变成无害产物,常需配合后续处理措施,以便更好更彻底地清除污染。

2 化学修复

2.1 化学还原法 使用还原性较强的物质可以使三氯乙烯和四氯乙烯等氯代有机物脱氯转化为危害性较少的烃类。20 世纪 80 年代,美国科学家 Sweeny 报道可以使用零价铁对氯代脂肪烃进行还原^[25]。1992 年 Gillham 等的研究表明,零价铁发生化学反应产生的电子可以使氯代烃还原性脱氯^[26]。从此,零价铁脱氯技术因为成本低、处理效果好而备受科研工作者的关注。一些科研人员对零价铁降解水中氯代烃的试验进行了研究,结果显示,零价铁可以使得氯代烃

脱氯。

化学还原法脱氯在国内外已相当成熟,为了进一步提高四氯乙烯脱氯的速率与效率,国内外学者不仅改良了零价铁,即在金属表面上镀上另一种金属,例如钯、镍等,还测试了零价硅等还原物质与镍等金属联合对四氯乙烯的脱氯效果。Muftikian 等利用双金属体系,对水中低分子量氯代烃进行脱氯,四氯乙烯可以在几分钟内迅速降解为相应的烃类和氯离子^[27]。何小娟等用镍/铁和铜/铁双金属对四氯乙烯的脱氯进行了试验,结果显示,双金属系统在四氯乙烯的脱氯过程中没有三氯乙烯、二氯乙烯和一氯乙烯等中间产物的产生;Chun - chi Lee 等将聚乙二醇涂和镍分别和零价硅联合使用,结果显示,零价硅对四氯乙烯脱氯分别增加了 15 和 106 倍^[28];Wei Zhang 等用铁/铜双金属和粉末活性炭的混合物对四氯乙烯进行脱氯,试验表明,与 C 或者 Fe 和 Fe - Cu 相比,Fe - Cu = C 对四氯乙烯具有更高的脱氯效率^[29]。此外,李书鹏等针对受氯代烃污染的地下含水层,采用零价铁-缓释碳技术进行了中试研究。研究证明,零价铁-缓释碳技术可以高效地修复被氯代烃污染的地下含水层,并且修复期较短,对氯代烃类污染场地地下水的修复有重要的实用价值^[30]。

李海花等通过试验发现,零价铁的纯度、粒径和投加量等都会影响四氯乙烯的脱氯效果^[31]。为使双金属系统更好地应用于现场修复中,研究者将双金属系统和纳米技术相结合,制成纳米双金属颗粒。纳米材料颗粒尺寸小且反应活性高,金属颗粒不用建立金属墙,可直接注射到受污染的土壤、沉积层和含水层中。黄园英等以实验室合成的纳米双金属颗粒(Ni/Fe 和 Cu/Fe)为反应材料,对四氯乙烯进行脱氯试验研究,结果表明纳米 Ni/Fe 和 Cu/Fe 对四氯乙烯有明显的脱氯作用,主要生成无毒的烃类乙烷^[32]。最近 Shin - Shian Chen 等在水中加入 CMC(羧甲基纤维素)使纳米钯/铁双金属颗粒分散,提高钯/铁纳米颗粒的降解能力,从而更快更完全地降解四氯乙烯^[33]。此外,Chien - Li Lee 等还用微波诱导纳米零价铁降解四氯乙烯,不仅提高了四氯乙烯的分解速率,而且这种方法环保,不会产生二次污染^[34]。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氯代烃污染的地下水和土壤是一种具有潜在优势的原位化学还原技术^[35]。

2.2 光催化氧化法

2.2.1 均相光催化氧化法。均相光催化氧化法指紫外光氧化使水中产生许多活性极高的自由基,这些自由基很容易破坏有机物结构,同时水中需预先加一定量的催化剂,从而提高光催化活性。均相光催化氧化的技术一般有 UV/O₃、UV/H₂O₂、UV/O₃ + UV/H₂O₂ 和 UV/Fenton。它们和有机物的化学反应一般是因为初级光化学反应过程中产生的羟基自由基而引发的次级光化学过程。由于羟基自由基比较活泼,又具有较强的氧化性,在现有的氧化剂中,其氧化能力只低于氟。Juniehiro Hagashi 等的研究表明,使用紫外光照后,O₃ 氧化能力增强了 10 倍以上,并且总结了光强与降解速率的关

系^[36]。Mahdi Kargar 等应用紫外线 + H₂O₂ (2 100 mg/L) 的方法对四氯乙烯进行脱氯,结果表明 60 min 内可以有效地去除四氯乙烯^[37]。而 Piehai Maruthamuthu 等则发现,溶液中加入 Fe³⁺ 会使光降解速率大大增加^[38]。周细红等联合使用紫外光、H₂O₂ 和草酸铁络合物对四氯乙烯进行降解,结果表明在其联合作用下四氯乙烯能够快速地光解脱氯,同时光解速率要比单独使用紫外光或紫外光/H₂O₂ 体系快。

2.2.2 多相催化氧化法。多相光催化氧化法通常使用紫外光,采用的催化剂大多是固态的 TiO₂。该法对含氯有机物十分有效,国内外对该领域研究较多,该法被认为是废水深度处理中最有前途的方法。其优点主要是①氧化彻底,中间产物无积累,没有二次污染,四氯乙烯等氯代有机物的降解产物通常是 CO₂ 和 Cl⁻;②反应迅速、转化率高;③所使用的催化剂价格低且容易得到,光照条件也容易,所以成本低。

Lessage 等采用维生素 B₁₂ 作为催化剂化去除四氯乙烯污染的 DNAPL(高密度非水相液体)。试验用维生素 B₁₂ 和柠檬酸钛组成的混合物作为补救液通过有 100 μl 四氯乙烯残留的均匀柱。在 10 mg/L 维生素 B₁₂ 2 h 内,85% 以上的四氯乙烯降解为三氯乙烯及二氯乙烯(DCE)^[39]。黄徽等以钛酸四丁酯为前驱物,活性炭纤维(ACF)为载体,蔗糖为胶粘剂,采用真空吸附水解的方法制得了 TiO₂/ACF 催化剂。将其作为催化剂在光照 2 h 条件下,水中溶解的四氯乙烯降解 90% 以上^[40]。催化剂可以多次循环使用,光催化反应活性不变。由于在土壤中光的传播受到影响,因此光催化技术只能适用于水中四氯乙烯的降解。尽管有研究人员开始利用可见光进行光催化研究,但目前比较成熟的技术主要采用紫外光,目前成本问题限制了其广泛应用。

综上所述,化学法是很成熟的处理方法,可以不断地破坏污染物,使污染物的结构发生变化,从而彻底地从环境中清除。现在化学试剂的选择性很强,不同污染场地及不同的处理要求所需要的化学试剂和处理方法不同。然而四氯乙烯的一些中间产物有可能比它本身的毒性更大,所以要尽可能地选择彻底矿化四氯乙烯的方法。

3 生物修复

3.1 植物修复 植物修复技术通过植物的吸收、挥发、根滤、降解、稳定等作用净化土壤和水中的污染物。该方法成本低、无二次污染、不破坏河流和土壤的生态环境。植物对地下水中的四氯乙烯和三氯乙烯的修复关键是通过水力控制污染物的扩散。植物的作用和水泵相似,根伸到地下水中,吸收大量的地下水。地表污染土壤中的污水被植物吸收了,从而防止污染向地下水转移。目前许多植物,如白杨、银合欢、羊毛草、黑麦草、印度芥菜、紫花苜蓿及水稻等都已用于有机污染物的生物修复研究。转基因白杨用于植物修复是比较理想的,因为它们具有较高的生物量、扎根深并且对有机污染物和无机污染物都具有抗性^[41]。

植物修复污染水体和土壤中的四氯乙烯,机理是植物借助太阳能,通过蒸腾作用将环境介质中的四氯乙烯转移到植物体内,以控制污染物的流动,同时降解污染物。但由于植

物受到生长期的影响,只有在生长季节才能发挥植物修复作用,同时阳光、树种、树龄、气候、土壤等因素也影响到植物的蒸腾作用,而对于地下水的修复,只有植物根系能够达到的地方才能有效。

3.2 微生物修复 微生物修复技术主要是利用自然环境中生息的微生物或投加的特定微生物,在人为促进工程化的条件下,分解污染物、修复受污染的环境。生物降解法最大的优点是易于原位修复、经济无害、无二次污染。氯代烃类污染场地的微生物修复技术,最主要的影响因素是微生物的种类。迄今这种技术所应用的微生物大体分三类:基因工程菌(Genetically engineered microorganisms)、外来微生物(Xenobiotic microorganisms)、土著微生物(Indigenous microorganisms)。Sayali 等利用地下水样品中的土著微生物,在醋酸刺激下对四氯乙烯进行脱氯。结果表明土著微生物有脱氯的潜能,可以将四氯乙烯转化为乙烯^[42]。

虽然实践证明微生物可以降解氯代烃,但是降解过程中氯代烃既不提供碳源,也不提供能量,微生物会大量死亡。因此需要定期补加一定量的微生物,或者另外投加碳源^[43]。四氯乙烯只有在厌氧条件下才能发生还原性脱氯,所以产甲烷环境下四氯乙烯的降解研究较多,而较弱的还原环境,例如反硝化、硫酸盐还原和铁锰还原环境下四氯乙烯的脱氯研究较少。李焯等采用批量试验,对不同的地下水环境,包括硫酸盐还原、反硝化、混合电子受体、铁还原和天然地下水环境中四氯乙烯的脱氯性能进行了研究。结果显示,铁还原条件下的四氯乙烯的脱氯效果最好,天然地下水次之,四氯乙烯的去除率分别为 91.34% 和 84.71%,四氯乙烯很快地转化为三氯乙烯,并且可进一步转化为二氯乙烯^[44]。

利用生物方法修复四氯乙烯污染的土壤和地下水是全球研究的热点。微生物能够破坏污染物的分子结构,使污染物转化为无毒无害的物质,安全彻底地消除污染。生物法成本低廉,设备简单,容易原位修复,是一种极具发展潜力的修复技术。但生物法有修复时间长、菌种环境适应性差等弊端,所以需要在今后的研究中不断地探索完善。

4 展望

由于四氯乙烯在土壤和地下水中的普遍污染状态和长期存在性,及其对人类健康和环境造成的较大危害,近年来国内外学者针对该类污染物采用不同处理方法进行了大量研究。笔者认为四氯乙烯环境污染的修复技术应该着重于以下几个方面:

(1) 双金属系统和纳米技术结合,充分地发挥双金属系统高效的修复效果和纳米颗粒尺寸小、反应活性高的优点,是四氯乙烯污染原位修复的新方向。此外,纳米技术和其他技术(如微波诱导、加入分散剂等)联用,可以进一步提高四氯乙烯的降解效率和速率。建议今后探索更多的技术与纳米双金属颗粒技术联用,并对实际场地应用进行研究。

(2) 光催化氧化法具有操作廉价、氧化彻底、无中间产物积累等优点,在国外已经成为了研究领域非常活跃的方向。国内对光催化氧化方法的研究较少,应大力开发这方面的

研究。

(3)微生物修复具有高效、经济、无害、无二次污染,且处理成本低等优点,所以微生物修复受到国内外广大研究者的关注。土著微生物的活性较低,降解速率较慢,外来微生物又不易成为污染环境的优势菌,且只降解专一的污染物;基因工程菌引入环境可能对人类健康不利等。因此研究和发掘环境适应能力强的四氯乙烯特效降解菌,提高微生物修复的速率和效率,是今后修复污染的重要发展方向。

参考文献

- [1] JAMES C A, XIN G. A mass balance study of the phyto remediation of perchloroethylene-contaminated groundwater [J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157: 2564 - 2569.
- [2] IBBINI J, SANTHARAM S, DAVIS L C. Laboratory and field scale bioremediation of tetrachloroethene (PCE) contaminated groundwater [J]. *Jordan Journal of Mechanical and Industrial Engineering*, 2010, 4(1): 35 - 44.
- [3] MOHR T K G. Historical use of chlorinated solvents and their stabilizing compounds [M]. *Environmental Investigation and Remediation* CRC Press, 2010: 1 - 73.
- [4] 王思羽, 石自堂. 地下水环境污染及植物修复方法[J]. *中国农村水利水电*, 2008(10): 39 - 41.
- [5] 刘雅梅, 杜立华. 北京市部分洗衣房中四氯乙烯污染现状[J]. *职业与健康*, 2005, 21(3): 353 - 354.
- [6] 谭晓钧, 黄晓峰, 刘德全. 干洗行业四氯乙烯污染情况及排放因子分析——以深圳为例[J]. *三峡环境与生态*, 2013(2): 24 - 27.
- [7] 杨波, 戴兵. 石油化工行业产业政策与污染物排放特征探析[J]. *化工进展*, 2009, 28(S1): 505 - 507.
- [8] FORAND S P, LEWIS-MICHL E L, GOMEZ M I, et al. Adverse Birth Outcomes and Maternal Exposure to Trichloroethylene and Tetrachloroethylene through Soil Vapor Intrusion in New York State[J]. *Environ Health Perspect*, 2012, 120(4): 616 - 621.
- [9] VLAANDEREN J, STRAIF K, PUKKALA E, et al. Occupational exposure to trichloroethylene and perchloroethylene and the risk of lymphoma, liver, and kidney cancer in four Nordic countries[J]. *Occup Environ Med*, 2013, 70(6): 393 - 401.
- [10] 郭远明, 李铁军, 张玉荣, 等. 四氯乙烯对黄姑鱼幼鱼和三疣梭子蟹的急性毒性[J]. *浙江海洋学院学报: 自然科学版*, 2013(6): 513 - 516.
- [11] 黄媛媛, 单爱琴, 李海花, 等. 三氯乙烯污染对植物土壤生物学指标的影响[J]. *环境科学与技术*, 2010, 33(10): 57 - 59.
- [12] 王桂燕, 周启星, 胡筱敏, 等. 四氯乙烯和对二氯苯对草鱼的联合毒性[J]. *中国环境科学*, 2007, 27(3): 387 - 390.
- [13] United States Environmental Protection Agency. EPA816-F-09-004, National Primary Drinking Water Regulation [R]. 2009.
- [14] BRUCELL C J, SEGALL B A. Electroosmotic Removal of Gasoline Hydrocarbons and TCE from Clay[J]. *Environmental Engineering*, 1992, 118(1): 68 - 83.
- [15] YEUNG A T, GU Y Y. A review on techniques to enhance electrochemical remediation of contaminated soils[J]. *Hazard Mater*, 2011, 195: 11 - 29.
- [16] GHOLAMI M, YOUSEFI KEBRIA D, MAHMUDI M. Electrokinetic remediation of perchloroethylene-contaminated soil[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2014, 11(5): 1433 - 1438.
- [17] 周友亚, 贺晓珍, 李发生, 等. 气相抽提去除红壤中挥发性有机污染物的去污机理探讨[J]. *环境化学*, 2010, 29(1): 39 - 43.
- [18] 钱翌, 岳飞, 褚衍洋, 等. 三氯乙烯环境污染环境修复技术研究进展[J]. *环境化学*, 2012, 31(9): 1335 - 1343.
- [19] 殷甫祥, 张胜田, 赵欣, 等. 气相抽提法(SVE)去除土壤中挥发性有机污染物的实验研究[J]. *环境科学*, 2011, 32(5): 1454 - 1461.
- [20] 向华, 施艳, 张青, 等. 曝气吹脱法去除水中三氯乙烯等有机污染物[J]. *净水技术*, 2011, 30(5): 151 - 154.
- [21] 胡顺之. 三氯乙烯污染地下水的吹脱方法研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
- [22] COUFFIN N, CABASSUD C, LAHOSSINE-TURCAUD V. A new process to remove halogenated VOCs for drinking production: vacuum membrane distillation [J]. *Desalination*, 1998, 117(1/3): 233 - 245.
- [23] SHAH M R, NOBLE R D, CLOUGH D E. Pervaporation-air stripping hybrid process for removal of VOCs from groundwater[J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 241(1/2): 257 - 263.
- [24] 刘银平. 混合表面活性剂修复四氯乙烯土壤污染研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2011.
- [25] SWEENEY K H. American water works association research foundation [J]. *Denver, Water Reuse Symposium*, 1979, 2: 1487.
- [26] GILLHAM R W, STEPHANIE F H. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron [J]. *Ground Water*, 1994, 32(6): 958 - 967.
- [27] MUFTIKIAN R, BERNAANDO Q, PETRO J. Reduction by dissolving bi-metals [J]. *Tetrahedron*, 1991, 47(3): 441 - 446.
- [28] CHUN-CHI LEE, RUEYAN DOONG. Enhanced dechlorination of tetrachloroethylene by polyethyleneglycol-coated zerovalent silicon in the presence of nickel ions[J]. *Chun Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 114: 182 - 188.
- [29] ZHANG W, LI L, LI B. Mechanism and Pathway of Tetrachloroethylene Dechlorination by Zero-Valent Iron with Cu or Cu = C[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2013, 139(6): 803 - 809.
- [30] 李书鹏, 刘鹏, 杜晓明, 等. 采用零价铁-缓释碳修复氯代烃污染地下水的中试研究[J]. *环境工程*, 2013, 31(4): 53 - 58.
- [31] 李海花, 单爱琴, 蔡静, 等. 零价铁去除三氯乙烯及四氯乙烯对比实验研究[J]. *环境科学与技术*, 2010, 33(6): 130 - 132.
- [32] 黄园英, 刘菲, 汤鸣泉, 等. 纳米镍/铁和铜/铁双金属对四氯乙烯脱氯研究[J]. *环境科学学报*, 2007, 27(1): 80 - 85.
- [33] CHEN S S, HUANG Y C. Dechlorination of tetrachloroethylene in water using stabilized nanoscale iron and palladized iron particles[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2014, 52(4/6): 702 - 711.
- [34] LEE C L, LIN C, JOU C J G. Microwave-induced nanoscale zero-valent iron degradation of perchloroethylene and pentachlorophenol[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association (Taylor & Francis Ltd)*, 2012, 62(12): 1443 - 1448.
- [35] 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]. *环境科学*, 2011, 23(3): 85 - 89.
- [36] JUN ICHIRO HAYASHI. Decomposition of Volatile Organochlorines by Ozone and Utilization Efficiency of Ozone with Ultraviolet Radiation in a Bubble-Column Contactor[J]. *Water Res*, 1993, 27: 1091 - 1097.
- [37] MAHDI KARGAR, RAMIN NABIZADEH, KAZEM NADAFI, et al. Modeling perchloroethylene degradation under ultrasonic irradiation and photochemical oxidation in aqueous solution[J]. *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 2012, 9(12): 1 - 9.
- [38] MARUTHAMUTHU P, HUIE R E. Ferric Ion Advanced Photooxidation of Haloacetates[J]. *Chemosphere*, 1995, 30: 2199 - 2207.
- [39] LESSAGE S S, BROWN S, MILLAR K. Vitamin B₂ catalyzed dechlorination of PCE present as residual DNAPL [J]. *Groundwater Monit Rem*, 1996, 16(4): 76 - 85.
- [40] 黄徽, 杜玉扣, 戴兢陶, 等. TiO₂/ACF 的制备及光催化降解四氯乙烯性能[J]. *感光科学与光化学*, 2007, 25(2): 123 - 129.
- [41] 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.
- [42] PATILERIC S S, ADETUTU M, ABURTO-MEDINA A, et al. Biostimulation of indigenous communities for the successful dechlorination of tetrachloroethene (perchloroethylene)-contaminated groundwater[J]. *Biotechnology Letters*, 2014, 36(1): 75 - 83.
- [43] 杨逸红, 张红. 地下水有机污染的原位生物修复技术进展[J]. *广东化工*, 2013, 40(19): 111 - 113.
- [44] 李焯, 潘涛, 刘菲, 等. 四氯乙烯在不同地下水环境的生物共代谢降解[J]. *岩矿测试*, 2012, 31(4): 682 - 688.