

复合释氧剂的制备及其对水体修复的作用*

李亮^{1,2} 武成辉^{1,2} 林翰志^{1,2} 许大毛^{1,2} 陈涛¹ 晏波¹ 肖贤明¹

(1. 中国科学院广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室 广东省环境资源利用与保护重点实验室 广州 510640;

2. 中国科学院大学 北京 100049)

摘要: 采用腐殖酸钠、过氧化钙和沸石为原材料,在一定条件下制备复合释氧剂用于黑臭水体的生态修复。研究结果表明,复合释氧剂最佳制备条件为 $m(\text{CaO}_2):m(\text{沸石})$ 为 1:1、Na-A 质量分数为 2% 和固化温度为 100 °C,复合释氧剂可显著延长释氧周期,且释氧过程对水体 pH 和 COD 的影响极低;底泥修复实验结果显示,复合释氧剂投加量为 560 g/m² 时,上覆水溶解氧和氧化还原电位在第 30 天时分别维持在 1.32 mg/L 及 42 mV,水中 TP 和 COD 去除率可分别达到 90.11% 和 63%,表明复合释氧剂可有效改善水质并抑制底泥磷释放,这对城镇黑臭水体的生态修复治理具有一定的实际意义。

关键词: 过氧化钙; 复合释氧剂; 黑臭水体; 生态修复; 溶解氧

DOI: 10.13205/j.hjgc.201709001

PREPARATION OF OXYGEN RELEASING COMPOUND AND ITS EFFECT ON WATER RESTORATION

LI Liang^{1,2}, WU Cheng-hui^{1,2}, LIN Han-zhi^{1,2}, XU Da-mao^{1,2}, CHEN Tao¹, YAN Bo¹, XIAO Xian-ming¹

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangdong Key Laboratory of Resources Utilization and Environmental Protection, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Sodium humate, calcium peroxide and zeolite were used as raw materials to prepare the oxygen release compounds which can be used in the ecological restoration of black and odorous water in this paper. The results showed that the optimum preparation conditions were as follows: mass ratio of CaO_2 to zeolite was 1:1, the mass fraction of Na-A was 2% and the curing temperature was 100 °C. The oxygen release cycle of oxygen release compounds could be significantly prolonged, and the effect of oxygen releasing process on the pH and COD of water were very low. When the dosage of the oxygen release compounds was 560 g/m², the DO and ORP were maintained at 1.32 mg/L and 42 mV, the removal rates of TP and COD were up to 90.11% and 63%, after 30 days, respectively. The results suggested that the oxygen release compounds could effectively improve the water quality and inhibit the release of phosphorus from the sediment.

Keywords: calcium peroxide; oxygen releasing compound; black and odorous waste water; ecological restoration; dissolved oxygen

0 引言

随着社会经济的快速发展,我国城镇水体生态功能衰弱乃至长期黑臭已成为影响城镇发展、危害人民健康的重要问题。大量研究表明,充足的 DO 含量是

发挥水体自净能力的重要基础,水体自然复氧量小于底泥需氧量(sediment oxygen demand, SOD)是水体缺氧^[1]的首要原因,造成河涌自净能力下降并陷入黑臭恶性循环。与常规机械充氧技术相比, CaO_2 具有强氧化性、高释氧性及提升水体 pH 等特性,对黑臭水体可产生较明显的抑制与修复作用,但由于 CaO_2 释氧极为迅速,导致氧气利用率低、效果持续时间短、破坏水生生态系统等问题,缓释型复合释氧剂(oxygen

* 广州市科学(技术)研究专项重点项目(201505192330218); 广东省科技计划项目(2014B090901040, 2014B030301060); 广东省省级环保专项资金项目(粤财工 2014-176 号)。

收稿日期: 2017-01-24

releasing compound ,ORC) 的制备近年受到广泛关注。Lin 等^[2] 在冷冻条件下采用聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol ,PVA) 溶液制备的 ORC 能显著减缓 CaO_2 释氧速率,延长释氧周期。Wu 等^[3] 发现由 PVA 包埋 CaO_2 与生物竹炭制备的 ORC 对地下水中苯、甲苯、二甲苯和乙烯等污染物具有较好的去除效果。杨洁等^[4] 以 CaO_2 、PVA 和活性炭为材料制备 ORC,模拟实验发现,ORC 对水中萘与双酚 A 的有效去除率分别可达 62.7% 和 94%。目前,ORC 的工程应用仍然存在释氧速度快、氧气利用率低、添加剂二次污染等问题。腐植酸钠(humic acid sodium ,Na-A) 由自然界中广泛存在的腐殖酸和氢氧化钠溶液按一定比例制备,是一种无毒无味且易溶于水的高分子有机化合物,具备来源广泛、材料价廉和环境友好等优点,其水溶液具有吸附、螯合、絮凝、黏合和肥料等^[5] 作用。本研究采用 CaO_2 为释氧源,沸石为填充材料,Na-A 溶液为包埋剂制备缓释型 ORC,并通过模拟实验研究 ORC 对河涌底泥与水体的修复效果,以期为我国城镇黑臭水体的生态修复提供技术支持。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验所用 H_2SO_4 、 CoCl_2 、 CaO_2 、 KMnO_4 、 NaSO_3 、Na-A、沸石等化学药剂均为分析纯。

1.2 分析方法及表征

采用 HJ 613—2011《土壤 干物质和水分的测定 重量法》^[6] 测定底泥含水率;上海任氏电子有限公司 Model 9010 型 DO 测定仪测定水体 DO;上海雷磁公司 pH-3C 测试仪测定水体 pH 值;上海雷磁公司 ORP 测定仪测定水体氧化还原电位 (oxido reduction potential ,ORP);采用高锰酸钾标准溶液滴定法测定 ORC 中有效 CaO_2 质量分数^[7];采用 GB 11914—1989《水质 化学需氧量的测定 重铬酸钾法》^[8] 测定 COD。

使用 ASAP2020 比表面积及孔隙分析仪测定 ORC 比表面积;采用场发射扫描电镜分析 ORC 颗粒物断面结构特征。

1.3 实验方法

1.3.1 Na-A 溶液及 ORC 的制备

取 50 mL 去离子水加入洁净干燥的烧杯中,将烧杯置于水浴加热炉中加热至 $(93 \pm 5)^\circ\text{C}$,后加入一定质量($m_{\text{总}}$) 固态 Na-A 和适量固态氢氧化钠至烧杯,开启电动搅拌器搅拌一定时间后,取出烧杯,静置冷却后离心,移取上清液并用超纯水标定至 100 g,烧杯

中未溶解残渣烘干至恒重,放入干燥器冷却后称重(m_1),计算烧杯中 Na-A 质量浓度($C = (m_{\text{总}} - m_1) / 100$)。将已知 Na-A 质量浓度溶液稀释相应倍数后于 520 nm 处测定吸光度,得到吸光度 - 质量浓度标准曲线。

ORC 制备:称取按 CaO_2 与沸石以特定质量比 (2:3、1:1、3:2、5:2) 均匀混合的混合物,向该混合物中均匀喷洒相应质量特定浓度的 Na-A 溶液,充分搅拌后经搓球仪器制备出大小一致的球形颗粒物并迅速移进恒温真空干燥箱中,在特定温度(50、100、150、200、250 $^\circ\text{C}$) 加热固化至恒重,之后取出放入干燥器冷却。

1.3.2 复合释氧剂释氧效果检测

释氧检测试验采用自制密封装置,如图 1 所示,呈圆柱形,内径 10 cm,高 14 cm,容积为 1.1 L,向该反应器加入 1.1 L 经煮沸灭菌的去离子水,同时投加 0.008 g CoCl_2 和 0.03 g 无水 Na_2SO_3 以降低反应器内 DO 含量^[9],插入 DO、ORP 和 pH 测量电极,密封搅拌,待水体 DO 浓度降低至 ρ_0 且基本维持不变,之后快速向反应器中投加有效 CaO_2 质量为 0.078 g 的 ORC 并计时(t_0)。待反应器内 DO 浓度增加至 ρ_1 且基本维持不变时计时(t_1),表明 ORC 在水中已完全释氧,实际释氧质量为 $m = (\rho_1 - \rho_0) \cdot V$,实际释氧时间为 $t = t_1 - t_0$,平行实验做 3 组。

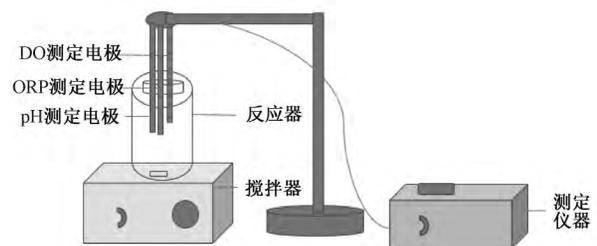


图1 复合释氧剂释氧速率的测定装置

Fig. 1 Schematic diagram of oxygen detecting device

1.3.3 底泥模拟增氧试验

底泥 SOD 测定装置同 1.3.2,实验底泥及水样取自广东东莞某河涌,理化性质见表 1,底泥鲜样过 10 目筛并于 4°C 密封保存,在 24 h 内测定底泥及上覆水理化性质,如表 1 所示。首先向反应器内填充底泥,高度为 4 cm,然后通过虹吸方式注满饱和含氧灭菌超纯水,最后插入电极并密封搅拌测定 DO 变化,SOD 的计算方法参见文献 [10]。

表 1 底泥及上覆水的理化性质

Table 1 Physicochemical property of sediment and overlying water

底泥				上覆水					
pH	$\rho(\text{O}_2) / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	ORP / mV	含水率 / %	pH	$\rho(\text{O}_2) / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	ORP / mV	$\rho(\text{TOC}) / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{TP}) / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
6.52	0.13	-145	92.52	6.57	0.42	-138	20.46	1.69	7.46

1.3.4 底泥耗氧量过程分析

SOD 可较清晰反映表层底泥耗氧规律,并为 ORC 的投加量提供参考依据,但易受底泥厚度、水体温度和水流扰动等多方面因素影响,在实验中,SOD 分为 2 个阶段:1) 耗氧量急剧增加,为还原性物质耗氧阶段;2) 耗氧量平缓增加,为生物耗氧阶段。

图 2 为上覆水累积耗氧量 $\Delta\rho(\text{DO})$ 变化图。可知:在 0~2 h $\Delta\rho(\text{DO})$ 迅速增大,而 2 h 之后曲线上升变缓,考虑 SOD 分为还原性物质耗氧和生物耗氧两阶段,将第 2 小时设为整个底泥耗氧过程的分界点。通过最小二乘法对曲线进行线性拟合,直线斜率即为底泥耗氧速率常数 K_s ,则 $K_{s1} = 2.88 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$, $K_{s2} = 0.37 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$,根据 1.3.3 中计算方法,得到 $\text{SOD}_1 = 9.68 \text{ g}/(\text{d}\cdot\text{m}^2)$ 和 $\text{SOD}_2 = 1.25 \text{ g}/(\text{d}\cdot\text{m}^2)$ 。

2 结果与分析

2.1 ORC 的制备及性能特点

为初步确定 ORC 性能与配比,在固化温度为

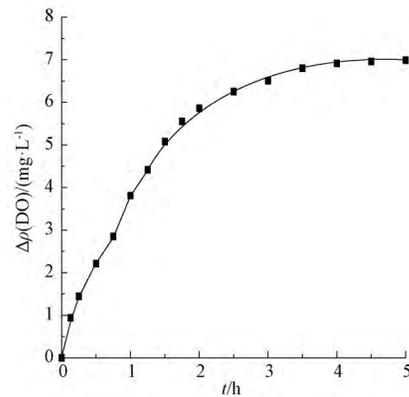


图 2 上覆水累积耗氧量变化

Fig. 2 Variation of cumulative oxygen demand in overlying water

100 °C $m(\text{CaO}_2) : m(\text{沸石})$ 分别为 2:3、1:1、3:2 和 5:2,Na-A 质量分数分别为 2%、4% 和 8% 条件下按 1.3.1 方法制备 ORC,并按 1.3.2 所述方法进行释氧试验,结果如表 2 所示。

由表 2 可知:ORC 的释氧周期均显著优于粉末

表 2 CaO_2 与沸石质量比及 Na-A 质量分数对复合释氧剂释氧效果的影响

Table 2 The effects of CaO_2 /zeolite ratio and Na-A mass fraction on oxygen release efficiency of ORC

ORC 种类	$m(\text{CaO}_2) : m(\text{沸石})$	$w(\text{Na-A}) / \%$	$w(\text{CaO}_2) / \%$	ORC 投加量 / $(\text{m}\cdot\text{mg}^{-1})$	理论释氧量 / $(\text{m}\cdot\text{mg}^{-1})$	实际释氧量 / $(\text{m}\cdot\text{mg}^{-1})$	释氧时间 / h
ORC _a	2:3	2	22.26	35.04	1.73	1.46	85
ORC _b	2:3	4	23.54	33.14	1.73	1.35	90
ORC _c	2:3	8	22.21	35.12	1.73	1.12	65
ORC _d	1:1	2	34.54	22.58	1.73	1.52	95
ORC _e	1:1	4	35.87	21.75	1.73	1.32	85
ORC _f	1:1	8	32.38	24.09	1.73	1.12	80
ORC _g	3:2	2	40.84	19.10	1.73	1.50	90
ORC _h	3:2	4	41.11	18.97	1.73	1.49	95
ORC _i	3:2	8	36.48	21.38	1.73	1.32	70
ORC _j	5:2	2	44.67	17.46	1.73	1.45	90
ORC _k	5:2	4	46.53	16.76	1.73	1.41	95
ORC _l	5:2	8	43.21	18.05	1.73	1.42	75
ORC _m	1:0	0	70.02	11.14	1.73	1.65	4

状 CaO_2 ,对比发现 ORC_d 的释氧量及释氧周期最佳,这可能与 ORC_d 的单位反应位点较少及致密性断面结构有关,通过 ASAP2020 比表面积及孔隙分析仪测得 ORC_d、ORC_e、ORC_f 的比表面积分别为 13.62, 14.99, 15.81 m^2/g ,单位面积的反应位点较少可延长反应时间,而致密性结构增大了水的渗入阻力,减缓

了反应进程。图 3 为 ORC_d、ORC_e、ORC_f 的断面电镜扫描照片。综合实验释氧效果、扫描电镜和比表面积可知,ORC_d 具有最佳的释氧性能。

2.2 Na-A 质量分数对 ORC 释氧的影响

为考察 Na-A 质量分数对 ORC 释氧效果的影响,在模拟反应器中分别研究了 Na-A 质量分数为 2%

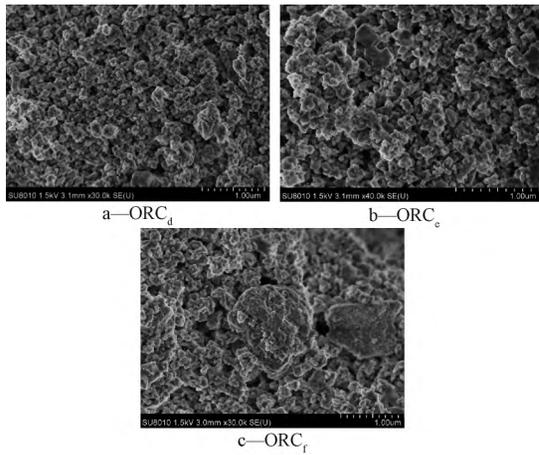


图3 断面电镜扫描照片

Fig. 3 SEM image of fracture surface of ORC

(ORC_d)、4% (ORC_e) 和 8% (ORC_f) ORC 的释氧情况 结果如图 4 所示。

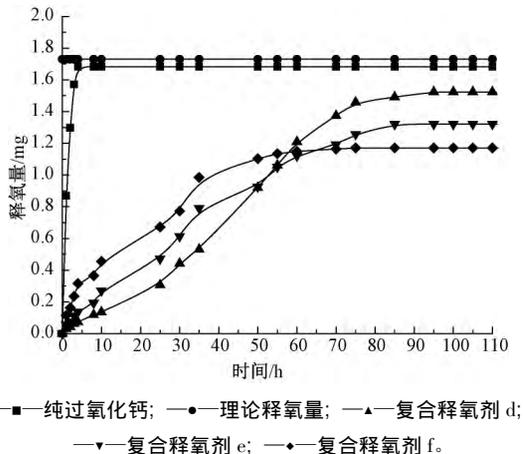


图4 Na-A 质量分数对 ORC 释氧效果的影响

Fig. 4 Effect of oxygen release with different Na-A mass fraction

由图 4 可以看出: ORC 可有效延长释氧周期, 总释氧量随 Na-A 质量分数的升高而降低, 这可能与制备过程 Na-A 溶液对 CaO₂ 的消耗有关; 释氧反应的前半段释氧量与 Na-A 质量分数呈正相关, 释氧反应后半段释氧量则与 Na-A 质量分数呈负相关, 实验过程中发现 Na-A 质量分数为 8% 的 ORC_f 样品投入水中后发生崩解, 而 Na-A 含量分别为 2% 和 4% 的 ORC_d 和 ORC_e 则可保持原有形状, 说明 Na-A 质量分数越高, 制备的 ORC 结构越不稳定, 从而导致其前期释氧速度较快, 而后期释氧较慢。可见, Na-A 质量分数为 2% 时释氧效果最佳。

2.3 固化温度的影响

2.3.1 温度对释氧速率的影响

Na-A 水溶液在加热条件下能交联成胶体膜^[11],

但也易受加热温度影响而发生形变, 对释氧参数产生较大影响。在 $m(\text{CaO}_2) : m(\text{沸石})$ 为 1:1、Na-A 质量分数为 2%、固化温度分别为 50、100、150、200、250 °C 条件下制备了 ORC_n、ORC_d、ORC_o、ORC_p 和 ORC_q, 考察了不同固化温度下其释氧速率与释氧时间的关系, 实验结果如图 5、图 6 所示。

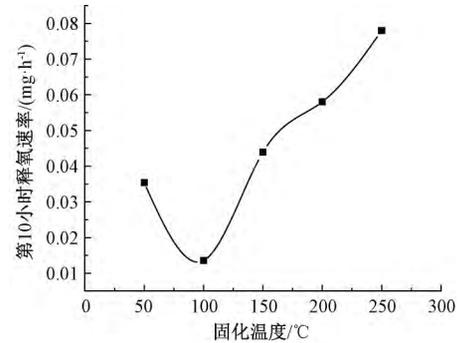


图5 固化温度对初期释氧速率的影响

Fig. 5 The rate of ORC with different curing temperature

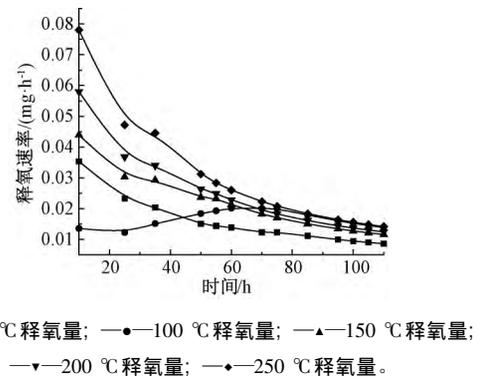


图6 固化温度对 ORC 的总释氧速率的影响

Fig. 6 The rate of oxygen release with different curing temperature

由图 5 可以看出: ORC 在水体中的初期释氧速率随固化温度的升高呈现出先下降后上升的趋势, 并在 100 °C 时达到最低。图 6 显示: 实验初期释氧速率越小其释氧周期越长, 符合 Chopra 等^[12] 的结论。这可能是因为较高的固化温度破坏了 Na-A 胶体膜, 使水体快速接触 CaO₂ 发生反应释氧。可见, ORC 固化温度以 100 °C 为最佳。

2.3.2 固化温度对 CaO₂ 有效含量的影响

ORC 中有效 CaO₂ 含量决定了其实际运用中的投加质量、使用效率和经济成本等, 以 ORC_n、ORC_d、ORC_o、ORC_p 和 ORC_q 为研究对象, 考察了固化温度对 ORC 中有效 CaO₂ 含量的影响, 实验结果如图 7 所示。可知: 随着固化温度的升高, ORC 中有效 CaO₂ 含量先增加后降低, 并在 100 °C 时达到最大值。分析

原因是 ORC 在低温条件下所需固化时间较长,使 CaO_2 长时间暴露在潮湿环境下发生分解而被消耗,从而降低有效 CaO_2 含量,当固化温度达到 $150\text{ }^\circ\text{C}$, Na-A 开始发生脱羧反应^[13]:



生成的少量羟基在水溶液中被 CaO_2 氧化,消耗部分 CaO_2 。综合考虑,以 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 为固化温度以制备有效 CaO_2 含量最高的 ORC。

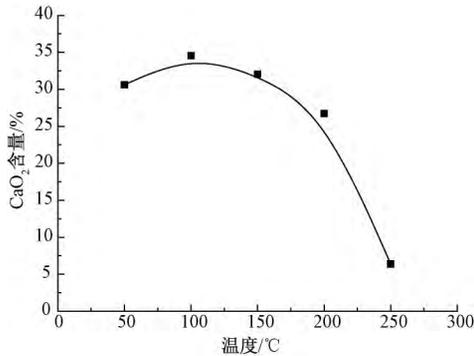


图7 固化温度对 ORC 中有效 CaO_2 含量的影响

Fig.7 Variation of the effective content of CaO_2 in ORC with different curing temperature

2.4 ORC 对水体 pH 及 COD 的影响

ORC 投加后对水环境的负面影响主要体现在 CaO_2 释氧反应引起的水体 pH 上升及 Na-A 溶解造成的水体 COD 含量提高,实验对比了纯 CaO_2 和 ORC_d 对水体 pH 的影响,结果如图 8 所示。可知:投加纯 CaO_2 后,水体 pH 迅速上升至 9.6 左右,而 ORC_d 溶于水后 pH 上升则较缓慢且幅度较小,最终稳定在 8.5,有效缓解了由于水体 pH 升高过快和幅度过大

而导致的负面影响。ORC 释氧反应完全后,对水体 COD 的分析结果显示 $\rho(\text{COD})$ 仅上升了 2.35 mg/L ,表明采用 Na-A 作为包埋剂制备的 ORC 基本不会对修复水体产生二次污染。

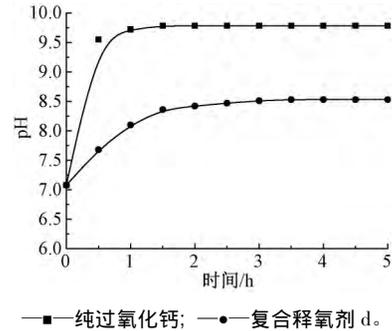


图8 纯 CaO_2 和 ORC_d 对增加水体 pH 的影响

Fig.8 Effects of pure CaO_2 and ORC_d on pH of the distilled water

2.5 ORC 底泥修复研究

2.5.1 ORC 对上覆水理化指标的改善效果

根据 1.3.4 中 SOD_1 和 SOD_2 计算出 30 d 内该河涌表层底泥耗氧量为 38.31 g/m^2 ,以 ORC_d 为释氧剂,为满足面积为 0.00785 m^2 时的底泥耗氧量, ORC_d 投加质量应大于 4.41 g ,实验取 ORC_d 投加质量为 5 g 相当于 ORC_d 投加量为 560 g/m^2 。

图 9 a、图 9b 和图 9c 分别为修复过程中上覆水中 DO、ORP 和 pH 的变化情况。可以看出:上覆水 DO、ORP 和 pH 变化规律均为先上升后下降的趋势,在第 10 天分别达到最高值 2.94 mg/L 、 150 mV 和 8.7 ,并在第 30 天仍然分别达到 1.32 mg/L 、 42 mV 和 7.53 ,显著提升了水体的理化指标,有利于污染物降解与水环境修复。

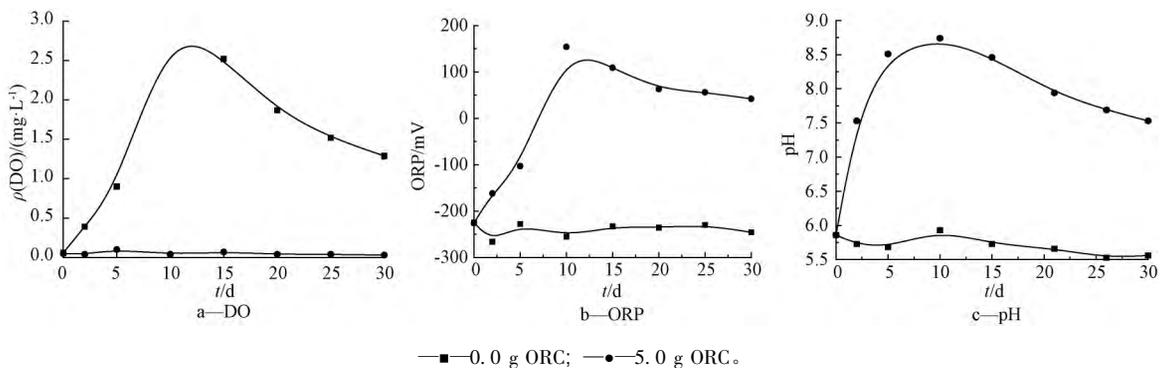


图9 修复过程中上覆水 DO、ORP 和 pH 的变化

Fig.9 Variation of DO, ORP and pH at sediment-water interface with time

2.5.2 ORC 对上覆水 TP 和 COD 的去除

磷被认为是影响水体富营养化的最关键物

质^[14-16],当外源磷得到有效控制后,河涌底泥磷的释放是上覆水中磷的主要来源。研究显示:河涌泥-水

界面的厌氧状态是引起底泥释磷的主要原因,提高泥-水界面的 DO 含量可以显著抑制内源磷的释放^[17-18]。图 10、图 11 分别为投加 ORC 后上覆水中 TP 和 COD 变化情况。由图 10 可知:上覆水体中 $\rho(\text{TP})$ 由 3.14 mg/L 降至 0.38 mg/L,去除率达 90% 以上,这可能是由于 ORC_d 中 CaO_2 的释氧反应使水体中的 Ca^{2+} 含量增加,并与 PO_4^{3-} 反应形成稳定的羟基磷灰石沉淀^[19],从而导致上覆水 TP 浓度降低。

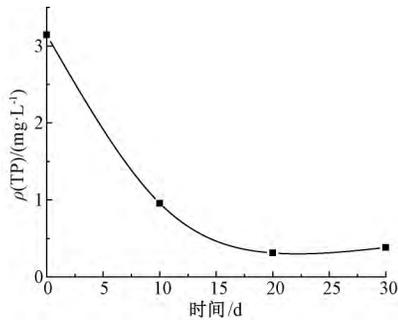


图 10 修复过程泥水界面 TP 变化

Fig. 10 Variation of TP at sediment-water interface with time

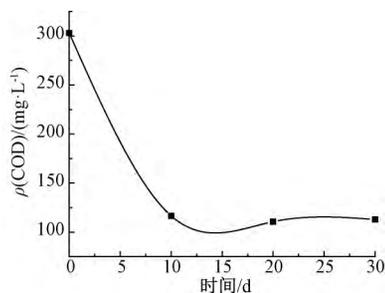


图 11 修复过程泥水界面 COD 变化

Fig. 11 Variation of COD at sediment-water interface with time

由图 11 可以看出:随着 ORC 释氧反应的进行,上覆水 COD 迅速下降,去除率可达 63%,这可能是因为水体中溶解氧含量的升高导致部分还原性物质被氧化,同时由于 ORC_d 与水反应后产生了 $\cdot\text{OH}$,部分有机污染物被 $\cdot\text{OH}$ 氧化分解^[20-21]所致。

3 结论

1) 以 CaO_2 、沸石、Na-A 为原料制备缓释型复合释氧剂,考察了 $m(\text{CaO}_2):m(\text{沸石})$ 、Na-A 质量分数、固化温度等因素对复合释氧剂性能的影响,结果表明: $m(\text{CaO}_2):m(\text{沸石})$ 为 1:1、 $w(\text{Na-A})$ 为 2%、固化温度为 100 °C 条件下制备的 ORC 具有最佳释氧性能。

2) 底泥修复实验结果表明,ORC 不仅可改善黑臭水体理化指标,而且有效抑制底泥磷的释放及促进水体中还原性物质与有机污染物的氧化、分解,水体

中 TP 和 COD 的去除率分别达 90.11% 和 63%,表层底泥由黑色转变为灰白色,修复效果良好。

参考文献

- [1] Liu Wencheng, Chen Weibo, Kimura N. Measurement of sediment oxygen demand to simulate dissolved oxygen distribution: Case study in the main Danshui River estuary [J]. Environmental Engineering Science, 2009, 26(12): 1701-1711.
- [2] Lin Chiwen, Wu Chihhung, Tang Chenting, et al. Novel oxygen-releasing immobilized cell beads for bioremediation of BTEX-contaminated water [J]. Bioresource Technology, 2012, 124(11): 45-51.
- [3] Wu Chihhung, Chang Shihhsien, Lin Chiwen. Improvement of oxygen release from calcium peroxide-polyvinyl alcohol beads by adding low-cost bamboo biochar and its application in bioremediation [J]. Clean-Soil, Air, Water, 2015, 43(2): 287-295.
- [4] 杨洁. 用于水体修复的释氧复合剂的研制及作用机理研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2015.
- [5] 程相涵, 侯宇朋, 寇太记. 简述腐植酸修复污染土壤的研究进展 [J]. 腐植酸, 2016(5): 13-18.
- [6] 环境保护部. HJ613—2011 土壤 干物质和水分的测定 重量法 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011.
- [7] 高誉, 马兵, 潘易, 等. 过氧化钙含量分析方法的比较研究 [J]. 湖北农业科学, 2011, 50(17): 3625-3627.
- [8] Chaillan F, Chaineau C H, Point V, et al. Factors inhibiting bioremediation of soil contaminated with weathered oils and drill cuttings [J]. Environmental Pollution, 2006, 144(1): 255-265.
- [9] Fu Fenglian, Wang Qi. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review [J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92(3): 407-418.
- [10] 李伟杰, 龚小平, 王鑫勇, 等. 上海新港河道耗氧特性研究及其综合整治措施 [J]. 环境科学与管理, 2006, 31(7): 12-15.
- [11] 赵晓非, 刘素敏, 刘立新, 等. 腐殖酸钠类耐高温调剖剂的优化及性能考察 [J]. 化工科技, 2012, 20(4): 16-21.
- [12] Chopra P, Hao Jinsong, Li Skevin. Sustained release micellar carrier systems for iontophoretic transport of dexamethasone across human sclera [J]. Journal of Controlled Release, 2012, 160(1): 96-104.
- [13] 王兴滨. 腐植酸钠生产定型的几个技术问题 [J]. 化肥工业, 1981(4): 66, 72-74.
- [14] Rydin E, Malmaeus J M, Karlsson O M, et al. Phosphorus release from coastal Baltic Sea sediments as estimated from sediment profiles [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2011, 92(1): 111-117.
- [15] Liu Jinyong, Wang Hui, Yang Haijun, et al. Detection of phosphorus species in sediments of artificial landscape lakes in China by fractionation and phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. Environmental Pollution, 2009, 157(1): 49-56.

(下转第 191 页)

- pharmacokinetics of methyl tertiary butyl ether (MTBE) in human volunteers. [J]. *Toxicological Sciences*, 2004, 77(2): 195-205.
- [5] 宋炜,周瑞静,周磊,等. 2013年北京市加油站地下水基础环境状况调查评估报[R]. 2014.
- [6] Deeb R A, Scow K M, Alvarez-Cohen L. Aerobic MTBE biodegradation: An examination of past studies, current challenges and future research directions[J]. *Biodegradation*, 2000, 11(2): 171-185.
- [7] 钱伯章. 汽油禁用 MTBE 的预测分析[J]. *石油化工技术与经济*, 2001(3): 33-35.
- [8] 龚晓南. 土力学[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2002: 5-6.
- [9] 白静,孙超,赵勇胜. 地下水循环井技术对含水层典型 NAPL 污染物的修复模拟[J]. *环境科学研究*, 2014, 27(1): 78-85.
- [10] 白静,赵勇胜,孙超 等. 地下水循环井技术修复硝基苯污染含水层效果模拟[J]. *环境科学*, 2014, 35(10): 3775-3781.
- [11] François A, Mathis H, Godefroy D, et al. Biodegradation of methyl tert-butyl ether and other fuel oxygenates by a new strain, *Mycobacterium austroafricanum* IFP 2012 [J]. *Applied & Environmental Microbiology*, 2002, 68(6): 2754-62.
- [12] Sutherland J, Adams C, Kekobad J. Treatment of MTBE by air stripping, carbon adsorption, and advanced oxidation: Technical and economic comparison for five groundwaters [J]. *Water Research*, 2004, 38(1): 193-205.
- [13] Wu T N. Electrochemical removal of MTBE from water using the iridium dioxide coated electrode [J]. *Separation & Purification Technology*, 2011, 79(2): 216-220.
- [14] Shih T C, Wangpaichitr M, Suffet M. Evaluation of granular activated carbon technology for the removal of methyl tertiary butyl ether (MTBE) from drinking water. [J]. *Water Research*, 2003, 37(2): 375-385.
- [15] 李冰璟,胡娟,左军 等. 生物活性炭吸附工艺去除地下水中甲基叔丁基醚的可行性研究[J]. *环境污染与防治*, 2011, 33(3): 20-27.
- [16] Tawabini B S. Removal of methyl tertiary butyl ether (MTBE) from contaminated water using UV-assisted nano composite materials [J]. *Desalination & Water Treatment*, 2014, 55(2): 1-6.
- [17] 诸颖,李文新. 碳纳米管的细胞毒性[J]. *中国科学*, 2008(8): 677-684.
- [18] Hicks K A, Schmidt R, Nickelsen M G, et al. Successful treatment of an MTBE-impacted aquifer using a bioreactor self-colonized by native aquifer bacteria [J]. *Biodegradation*, 2014, 25(1): 41-53.
- [19] Hsieh L L, Lin Y L, Wu C H. Degradation of MTBE in dilute aqueous solution by gamma radiolysis. [J]. *Water Research*, 2004, 38(16): 3627-3633.
- [20] Cost and performance report: Demonstration of two recirculating well technologies (UVB and NoVOCs) at the CS-10 plume at the massachusetts military reservation cape cod, massachusetts [R]. US: USEPA's Technology Innovation Office, 2002. http://costperformance.org/pdf/MMR-Recirc_Wells.pdf.
- [21] 何允玉,王铎,郭都. 地下水中挥发性有机污染物去除新技术——循环井工艺[J]. *资源节约与环保*, 2013(3): 37-38.
- [22] Elmore A C, Graff T. Best available treatment technologies applied to Groundwater Circulation Wells [J]. *Remediation Journal*, 2002, 12(3): 63-80.
- [23] Papini P M, Majone M, Arjmand F, et al. First pilot test on the integration of GCW (Groundwater Circulation Well) with ENA (Enhanced Natural Attenuation) for chlorinated solvents source remediation [J]. *Chemical Engineering Transactions*, 2016, 49: 91-96.
- [24] DeHghi B, Lucas M A, Silver C F, et al. Groundwater circulation well: A successful case study [C]//6th International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium, 2001: 283-291.
- 第一作者: 孙冉冉(1991-),女,硕士,主要研究方向为污染场地的评价与修复. 18765472272@163.com
通信作者: 杨再福(1968-),男,博士,副教授,主要研究方向为污染场地的评价与修复. zzyang@dhu.edu.cn

(上接第6页)

- [16] 王小明,孙世发,刘凡,等. 铁(氢)氧化物悬液中磷酸盐的吸附-解吸特性研究[J]. *地球化学*, 2012, 41(1): 89-98
- [17] Yadav B K, Ansari F A, Basu S, et al. Remediation of LNAPL contaminated groundwater using plant-assisted biostimulation and bioaugmentation methods [J]. *Water, Air & Soil Pollution*, 2014, 225(1): 1-9.
- [18] 张丹. CaO₂ 对控制河道底泥磷释放效果的研究 [J]. *环境工程*, 2012(S2): 532-534.
- [19] 王铸,杜兵,刘寅. 羟基磷酸钙结晶除磷研究进展 [J]. *环境工程*, 2015, 33(11): 16-20.
- [20] 张欣欣,曹婷婷,黄应平,等. 水滑石纳米晶负载铁磺基席夫碱光催化降解有毒有机污染物 [J]. *环境工程学报*, 2016, 10(7): 3551-3558.
- [21] 崔航,傅晓日,顾小钢,等. 二价铁催化过碳酸钠处理水中乙苯 [J]. *中国环境科学*, 2016, 36(5): 1449-1455.
- 第一作者: 李亮(1990-),男,硕士,主要研究方向为水污染治理技术. liliang578973682@163.com
通信作者: 晏波,博士,主要研究方向为水污染治理环境与资源回收. yanbo2007@gig.ac.cn