

BTEX 在地下环境中的自然衰减

周睿, 赵勇胜*, 任何军, 董军, 胡桂全, 赵妍, 花菲

(吉林大学环境与资源学院, 长春 130026)

摘要:通过室内模拟柱实验研究了 BTEX 在地下环境中的自然衰减过程, 发现 BTEX 通过以细砂为介质的模拟地下环境时确实发生了自然衰减, 挥发和生物降解作用是其自然衰减的重要机制. 以苯为例, 其在水中的质量浓度为 11.40 mg/L 左右时, 挥发和生物降解作用占自然衰减的比例分别是 16.36% 和 4.91%; 而甲苯浓度为 3.30 mg/L 左右时, 两者所占比例分别是 11.04% 和 41.50%. 可见 BTEX 中各组分衰减规律不同. BTEX 浓度越大, 其挥发得也越快, 挥发对自然衰减的作用越大. 微生物降解作用对甲苯更有效, 占自然衰减的 41.50%, 间、对二甲苯次之占 8.49%, 而苯和乙苯很难被降解.

关键词:BTEX; 自然衰减; 挥发; 生物降解; 苯

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)09-2804-05

Natural Attenuation of BTEX in the Underground Environment

ZHOU Rui, ZHAO Yong-sheng, REN He-jun, DONG Jun, HU Gui-quan, ZHAO Yan, HUA Fei

(College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130026, China)

Abstract: Columns filled with fine sands was constructed to evaluate the natural attenuation process of BTEX in the underground environment. It was found that the naturally attenuation of BTEX occurred. In this process, volatilization and biodegradation are the important mechanisms. Taking benzene for example, at the concentration of 11.40 mg/L, the relative proportions of volatilization and biodegradation accounting for natural degradation were 16.36% and 4.91%. Comparatively, at the concentration of 3.30 mg/L for toluene, the relative proportions of volatilization and biodegradation accounting for natural degradation were 11.04% and 41.50%. It demonstrated that different components of BTEX had different attenuation trends. Furthermore, the higher the concentration of BTEX was, the faster the BTEX volatilized, and more important volatilization was. The effect of biodegradation on toluene was more efficiency, whose proportion accounting for natural degradation was 41.50%, and xylene only occupied 8.49%, while, benzene and ethylbenzene were hardly degraded.

Key words: BTEX; natural attenuation; volatilization; biodegradation; benzene

苯、甲苯、乙苯和二甲苯(BTEX)作为重要的工业原料, 来源于燃料油, 广泛用于制药、油漆和油墨制造、皮革鞣制、橡胶加工、合成树脂等. 在燃料油储存、加工、运输过程中的跑、冒、滴、漏使 BTEX 对地下环境造成的污染威胁很大^[1,2]. 资料表明, 在长江三角洲地区已检测到浅层地下水中有 BTEX 的存在^[3].

自然衰减作用是指: 能够有效降低污染物的毒性和数量、控制污染物的迁移, 以达到保护人类健康和生态环境的生物降解、弥散、稀释、吸附、挥发、化学和生物化学作用^[4]. 国外多位学者的研究表明石油等燃油物质污染的地下环境中存在着 BTEX 的自然衰减现象, 从而使部分 BTEX 从环境中去除, 使污染晕的扩散速度小于预期值^[5]. 同时在污染晕中也发现了能够降解 BTEX 的微生物^[6]. 这说明在 BTEX 污染的地下环境中可能会发生 BTEX 的自然衰减, 并且自然衰减的过程可能受微生物降解等作用的控制. 因而本研究设置了一组室内模拟柱, 用于研究 BTEX 在其污染的地下环境中自然衰减的过程, 定量地分析挥发和生物降解对 BTEX 自然衰减的贡献.

1 材料与方法

1.1 实验装置和材料

模拟实验采用 3 根相同的有机玻璃柱反应器, 结构如图 1 所示, 分别记为柱 1、柱 2 和柱 3. 各柱长 38 cm, 内径 5 cm, 侧部装有取样口. 各柱内装填细砂至最上部取样口以上 2 cm, 实验用细砂取自吉林省松原市某地, 其性质见表 1. 实验采用马氏瓶供水, 所用 BTEX 污染的地下水为实验室配制水, 即添加了 BTEX 的地下水, 污染后柱内地下水的性质见表 2. 所用地下水取自长春市南湖宾馆.

1.2 实验方法

1.2.1 生物作用抑制剂浓度的选择

生物作用抑制剂的浓度选择实验为静态实验. 实验中以 HgCl_2 为生物抑制剂, 通过监测生物活性

收稿日期: 2008-11-11; 修订日期: 2009-01-06

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2007AA06A410); 国家自然科学基金项目(40802055)

作者简介: 周睿(1980~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为水土污染的控制与治理, E-mail: zhouruiju@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zhaoyongsheng@jlu.edu.cn

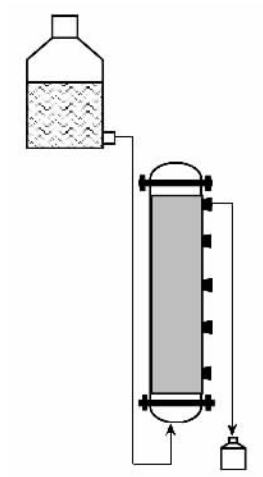


图 1 实验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of experiment equipment

的变化来分析最佳生物抑制剂的浓度. 将 HgCl_2 加入到 100mL 的地下水中, 使其浓度分别为 0、100、200、300、400、500、600、700、900 mg/L, 在室温下振荡 24 h, 分别测定各水样中生物活性, 进而判断最佳的生物作用抑制剂浓度. 其中生物活性的测定方法为 FDA(荧光素双醋酸酯)法.

1.2.2 BTEX 在地下环境中自然衰减的模拟实验

BTEX 在地下环境中自然衰减模拟实验为动态实验. 实验设置了 3 根模拟柱, 其中柱 1 顶部保持开放, 柱 2、柱 3 在土层上铺设了封口膜, 再用顶盖封闭, 保持系统密封, 同时柱 3 还通过添加 HgCl_2 抑制了其中的微生物作用. 即柱 1 用于模拟 BTEX 的自然衰减过程, 柱 2 控制了 BTEX 的挥发作用, 柱 3 不

表 1 细砂性质

Table 1 Properties of fine sand

pH	CEC /cmol•kg ⁻¹	TOC /%	生物量碳 /mg•kg ⁻¹	生物活性 ($D_{490\text{nm}}$)	TFe /mg•g ⁻¹	Fe ²⁺ /mg•g ⁻¹	NO ₃ ⁻ /mg•g ⁻¹	NO ₂ ⁻ /mg•g ⁻¹	S ²⁻ /mg•g ⁻¹	SO ₄ ²⁻ /mg•g ⁻¹	CO ₃ ²⁻ /%
7.47	15.24	1.31	30.3	0.4	635	37	49.46	0.11	1.24	1911	1.23

表 2 污染地下水水质/mg•L⁻¹

Table 2 Properties of the polluted groundwater/mg•L⁻¹

pH	DO	生物活性($D_{490\text{nm}}$)	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	B	T	E	<i>o</i> -X, <i>m</i> -X	<i>p</i> -X
7.05	8.25	0.02	30.99	0.03	4.75	11.40	3.30	0.50	0.76	0.18

仅控制了 BTEX 的挥发还抑制了生物作用的发生. 通过柱 1、2 的对比, 研究挥发作用对 BTEX 自然衰减的贡献, 通过柱 2、3 对比, 研究生物作用对 BTEX 自然衰减的贡献, 柱 3 作为对照柱.

各模拟柱内首先缓慢滴注 BTEX 污染地下水, 直至各柱饱和, 而后用马氏瓶分别滴注未污染地下水. 柱 3 的进水为添加了 HgCl_2 的地下水. 各柱装填介质和进水质性质如表 3 所示. 进水方式采用底部进水, 流速控制在 0.7 L/d 左右, 水流向上, 用于避免径流等作用对自然衰减产生影响. 为了避免光解作用的影响, 整个模拟实验装置用黑色聚乙烯膜包裹, 进水瓶选用棕色马氏瓶. 实验过程中, 定期取各柱出水分析一次, 测定水样中 BTEX 各组分的含量. 水中 BTEX 的浓度采用气相色谱法测定^[7].

表 3 各柱配置

Table 3 Scheme of the columns

项目	柱 1	柱 2	柱 3
体系状况	开放	封闭	封闭
介质	细砂	细砂	灭菌细砂
进水	地下水	地下水	地下水 + HgCl_2

2 结果与分析

2.1 生物抑制剂浓度的确定

通过添加生物作用抑制剂控制微生物的活动, 可以实现研究微生物降解作用的目的. 目前常用的 2 种生物作用抑制剂为 HgCl_2 和 NaN_3 , HgCl_2 在较低浓度时就能对微生物的活动起到抑制作用, 而达到相同效果需要较高浓度的 NaN_3 ^[8]. 因而本实验确定以 HgCl_2 作为生物作用抑制剂. 从表 4 可以看出, HgCl_2 作为生物抑制剂对地下水中的生物活性起到了很好的抑制作用. 在 HgCl_2 的浓度为 500 mg/L 之前, 生物活性逐渐降低, 直至 HgCl_2 的浓度为 500 mg/L, 生物活性降至 0.019, 其后基本不变. 因此, 选定 500 mg/L 的 HgCl_2 作为生物抑制剂, 模拟柱实验也采用浓度为 500 mg/L 的 HgCl_2 为生物作用抑制剂.

2.2 模拟柱实验结果分析与讨论

2.2.1 BTEX 自然衰减的规律

3 根模拟柱中, 柱 1 的运行条件最为接近天然状况, 模拟了自然条件下 BTEX 的自然衰减过程, 其

表 4 生物抑制剂作用效果
Table 4 Effect of the bacteria inhibitor

HgCl ₂ 的浓度/mg•L ⁻¹	0	100	200	300	400	500	600	700	900
生物活性(<i>D</i> _{490nm})	0.060	0.053	0.042	0.038	0.033	0.019	0.020	0.020	0.020

中的作用包括生物降解、挥发、吸附、化学转化等.如图 2 所示,横坐标为时间,纵坐标为各柱出水中 BTEX 的浓度,发现 BTEX 确实发生了自然衰减,但衰减的量不同.其中苯、甲苯、乙苯和间、对二甲苯衰减明显,而邻二甲苯的衰减不太明显.

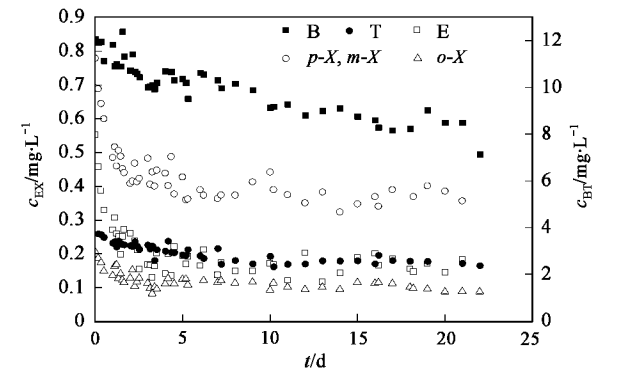


图 2 BTEX 的自然衰减
Fig.2 Nature attenuation of BTEX

从柱 1 出水中苯的测定结果可以看出,苯在自然条件下发生了衰减,其浓度从 11.9 mg/L 下降到 7.85 mg/L.很多学者研究表明,BTEX 的自然衰减符合一级反应动力学^[9,10].自然衰减的一级反应动力学方程是:

$$c = c_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

式中, c 为自然衰减去除的物质的浓度; c_0 为初始浓度; λ 为物质衰减系数,单位为时间的倒数.方程中 λ 越大,物质衰减的速率越快.如图 3 所示,以苯为例拟合了其在自然衰减过程中的一级动力学方程:

$$c = 11.314 \cdot e^{-0.0171t}$$

通过类似的方法进行曲线拟合,得出各组分在柱 1 中自然衰减的一级动力学方程:

$$c_B^1 = 11.314 \cdot e^{-0.0171t} \tag{1}$$

$$c_T^1 = 3.2898 \cdot e^{-0.0179t} \tag{2}$$

$$c_E^1 = 0.2374 \cdot e^{-0.0277t} \tag{3}$$

$$c_{p-X, m-X}^1 = 0.4826 \cdot e^{-0.019t} \tag{4}$$

$$c_{o-X}^1 = 0.134 \cdot e^{-0.0193t} \tag{5}$$

式中, $c_B^1, c_T^1, c_E^1, c_{p-X, m-X}^1$ 和 c_{o-X}^1 分别是 t 时各柱出水中苯、甲苯、乙苯、间二甲苯、对二甲苯和邻二甲苯的浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); t 为时间,单位为 d; 0.0171、

0.0179、0.0277、0.019 和 0.0193 分别是各组分的衰减速率系数.从式(1)~(5)可以看出,BTEX 各组分的衰减速率系数不同,其中苯的一级衰减速率系数为 0.0171,甲苯为 0.0179,乙苯为 0.0277,间、对二甲苯为 0.019,邻二甲苯为 0.0193.可见苯的衰减速率最小,乙苯的衰减速率最大.

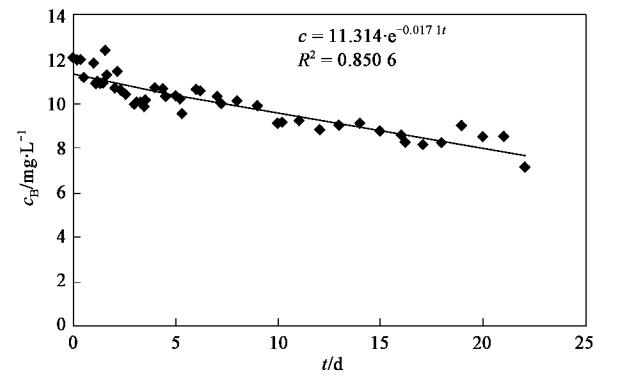


图 3 苯的一级衰减动力学拟合
Fig.3 First kinetics simulation of Benzene attenuation

2.2.2 挥发作用对 BTEX 自然衰减的贡献

挥发是有机物在水/气界面跨介质迁移的重要过程,是影响挥发性有机物质迁移转化的重要原因.苯、甲苯、乙苯和二甲苯均属于易挥发性物质,容易发生从液相到气相的迁移.故在自然条件下,挥发作用可能是 BTEX 自然衰减的一种重要机制,但目前国内外对这方面的研究还很少.本实验模拟柱 2 为封闭体系,而柱 1 为开放体系,其它条件均相同,因此通过两柱出水水质的检测结果,对比分析可推测挥发作用对 BTEX 自然衰减的贡献.

柱 2 出水中苯的浓度从 11.9 mg/L 下降到 8.52 mg/L,可以看出苯发生了衰减.同时甲苯、乙苯、间、对二甲苯和邻二甲苯的浓度也均有降低.利用柱 2 出水中 BTEX 的监测数据拟合得到它们的一级衰减动力学方程:

$$c_B^2 = 11.413 \cdot e^{-0.0133t} \tag{6}$$

$$c_T^2 = 3.3517 \cdot e^{-0.0152t} \tag{7}$$

$$c_E^2 = 0.2366 \cdot e^{-0.0263t} \tag{8}$$

$$c_{p-X, m-X}^2 = 0.4876 \cdot e^{-0.087t} \tag{9}$$

$$c_{o-X}^2 = 0.1405 \cdot e^{-0.0196t} \tag{10}$$

从式(6)~(10)可以看出,无挥发作用时苯的一级衰减速率系数为 0.013 3,甲苯为 0.015 2,乙苯为 0.026 3,间、对二甲苯为 0.087,邻二甲苯为 0.019 6.与柱 1 中各组分的一级衰减速率系数对比发现,柱 2 比柱 1 的小,即柱 2 中 BTEX 组分衰减的速率比柱 1 慢.引起两柱中 BTEX 衰减速率不同的原因即为挥发作用.从衰减量上看,以苯为例,在柱 2 中其浓度从 11.41 mg/L 下降到 8.52 mg/L,衰减量为 2.90 mg/L.而柱 1 出水中苯的浓度从 11.314 mg/L 下降到 7.85 mg/L,衰减量为 3.46 mg/L.则挥发作用去除的量为 0.56 mg/L,占自然衰减去除量的 16.36%.可见挥发是苯自然衰减的重要作用之一.另外,柱 1 中甲苯、乙苯和间、对二甲苯自然衰减的量分别为 1.07、0.11 和 0.16 mg/L,柱 1 和柱 2 相比发现挥发作用去除量分别为 0.12、0.004 4 和 0.000 42,其占自然衰减的比重分别是 11.04%、4.05% 和 0.25%.而邻二甲苯没有发生明显的挥发作用.

物质的挥发速率决定于物质本身的性质和环境条件的变化,一般均符合一级反应动力学规律^[11,12].利用柱 2 和柱 1 出水数据的不同,可以计算挥发作用对 BTEX 的去除量,进而可以知道只发生挥发作用时出水中 BTEX 的衰减变化规律.拟合得到挥发作用的一级衰减动力学方程:

$$c_B^v = 11.193 \cdot e^{-0.002\,4t} \tag{11}$$

$$c_T^v = 3.222\,3 \cdot e^{-0.001\,8t} \tag{12}$$

$$c_E^v = 0.232\,7 \cdot e^{-0.000\,9t} \tag{13}$$

$$c_{p-X, m-X}^v = 0.476\,4 \cdot e^{-4E-05t} \tag{14}$$

$$c_{o-X}^v = 0.126\,5 \cdot e^{0.000\,5t} \tag{15}$$

从式(11)~(15)可以看出,在 BTEX 自然衰减的过程中,挥发确实起到了促进衰减的作用,且它们的挥发都符合一级衰减动力学方程.其中苯的挥发速率系数为 0.002 4,甲苯为 0.001 8,乙苯为 0.000 9,间、对二甲苯挥发速率很小,而邻二甲苯没有发生明显的挥发.这些挥发速率系数尽管相差不很大,但仍然不同,这与 BTEX 的性质有关.在相同环境中有机物的挥发过程取决于它的热力学状态和物理性质,如水中溶解度、蒸气压、亨利定律常数和扩散系数等^[13],这将在今后的文章中讨论.另外从 BTEX 的一级衰减动力学方程看,溶质在水溶液中的浓度越大, t 越小时, dc/dt 越大,即挥发速率越大.而当水溶液中溶质的浓度变小后,挥发就会变慢^[14].可见,在地下水中 BTEX 的浓度越大,其自然衰减过程中挥发的速率越快,挥发对自然衰减就会起到更大的作用.

2.2.3 生物降解作用对 BTEX 自然衰减的贡献

生物降解作用是使污染物转化的机制,能够真正使有毒物质转化成为其他物质,从而得到降解,是污染场地中污染物衰减的一种重要机制.很多研究表明,在 BTEX 污染的地下环境中确实存在着能够利用 BTEX 为碳源和能源的微生物,通过自身的生长和代谢,使 BTEX 转化为其他无毒的物质^[15].但生物作用对 BTEX 自然衰减的贡献有多大并不清楚,对 BTEX 各组分被降解的难易亦不确定.因此通过柱 2 和柱 3 出水中数据的对比,可以知道微生物降解对 BTEX 各组分的自然衰减所起的作用.

以苯为例,柱 3 出水中苯的浓度比原水降低了,说明柱 3 中发生了苯的衰减,其浓度从 11.41 mg/L 下降到 8.68 mg/L.同时甲苯、乙苯、间、对二甲苯和邻二甲苯的浓度也均有降低.利用柱 3 出水中 BTEX 的监测数据拟合得到它们的一级衰减动力学方程:

$$c_B^3 = 11.414 \cdot e^{-0.012\,4t} \tag{16}$$

$$c_T^3 = 3.345\,7 \cdot e^{-0.007\,3t} \tag{17}$$

$$c_E^3 = 0.236\,7 \cdot e^{-0.024\,8t} \tag{18}$$

$$c_{p-X, m-X}^3 = 0.489\,4 \cdot e^{-0.016\,7t} \tag{19}$$

$$c_{o-X}^3 = 0.142\,8 \cdot e^{0.019\,3t} \tag{20}$$

从式(16)~(20)可以看出,在柱 3 中既控制挥发作用又抑制了生物降解作用,苯的一级衰减速率系数为 0.012 4,甲苯为 0.007 3,乙苯为 0.024 8,间、对二甲苯为 0.016 7,邻二甲苯为 0.019 3.而柱 2 中有生物降解作用而无挥发作用时,苯的一级衰减速率系数为 0.013 3,甲苯为 0.015 2,乙苯为 0.026 3,间、对二甲苯为 0.087,邻二甲苯为 0.019 6.两柱模拟结果比较,发现各组分的一级衰减速率系数均呈现柱 3 比柱 2 小的现象,即柱 3 中 BTEX 组分衰减的速率比柱 2 慢.引起两柱中 BTEX 衰减速率不同的原因即为微生物降解作用.从衰减量上看,以苯为例,在柱 3 中其浓度衰减的量为 2.73 mg/L,而柱 2 出水中苯的衰减量为 2.90 mg/L,那么微生物降解作用去除的量为 0.17 mg/L,占自然衰减去除量的 4.91%.另外,柱 3 中甲苯、乙苯和间、对二甲苯自然衰减的量为 0.51、0.10 和 0.15 mg/L,生物作用去除量分别是 0.44、0.004 4 和 0.014 mg/L,占自然衰减的比重分别是 41.50%、4.07% 和 8.49%.而邻二甲苯没有发生明显的生物降解作用.

水中 BTEX 含量随着实验时间的延续而降低,其被降解的规律可以用一级衰减动力学方程表示.根据柱 2 和柱 3 出水中 BTEX 浓度的差别拟合得到

各组分生物降解的一级衰减动力学方程:

$$c_B^b = 11.406 \cdot e^{-0.0007t} \tag{21}$$

$$c_T^b = 3.3478 \cdot e^{-0.0068t} \tag{22}$$

$$c_E^b = 0.2362 \cdot e^{-0.0009t} \tag{23}$$

$$c_{p-X, m-X}^b = 0.4851 \cdot e^{-0.0014t} \tag{24}$$

$$c_{o-X}^b = 0.1382 \cdot e^{6E-05t} \tag{25}$$

从式(21)~(25)可以看出,在 BTEX 自然衰减的过程中,确实发生了微生物降解作用.其中苯的降解速率系数为 0.000 7,甲苯为 0.006 8,乙苯为 0.000 9,间、对二甲苯为 0.001 4,而邻二甲苯没有发生明显的生物降解.这说明甲苯最易生物降解,间、对二甲苯次之,而其它的苯系物很难被微生物所利用,生物降解的作用就不明显了.

3 结论

(1)在 BTEX 污染的地下环境中各组分均能发生自然衰减,但衰减的速度不同.苯衰减的最慢,其一级衰减速率系数为 0.017 1,而乙苯衰减的较快,其一级衰减速率系数为 0.0277.

(2)挥发是 BTEX 自然衰减的一种重要机制,且 BTEX 各组分的挥发过程均符合一级衰减动力学.从它们的拟合方程看,BTEX 的浓度越大,其挥发的速率越快,挥发对自然衰减所起的作用越大.那么对 BTEX 污染严重的场地,利用空气吹脱等技术促进挥发,可以有效控制和治理场地的污染.

(3)生物降解作用是 BTEX 污染场地中污染物衰减的一种重要机制.苯、甲苯、乙苯和间、对二甲苯被生物降解的量占自然衰减的 4.91%、41.50%、4.07%和 8.49%.从生物降解一级动力学方程来看,甲苯降解的速率最快,为 0.006 8,间、对二甲苯次之,降解速率为 0.001 4,而乙苯和苯很难被微生物降解.

参考文献:

[1] Khan F I, Husain T. Risk-based monitored natural attenuation—a

case study[J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, **85**:243-272.

[2] 陈鸿汉,何江涛,刘菲,等.太湖流域某地区浅层地下水有机污染特征[J].地质通报,2005, **24**(8):735-739.

[3] 李炳华,陈鸿汉,何江涛,等.长江三角洲某地区浅层地下水单环芳烃污染特征及其原因分析[J].中国地质,2006, **23**(5):1124-1130.

[4] Flynn R M, Rossi P, Hunkeler D. Investigation of virus attenuation mechanisms in a fluvioglacial sand using column experiments[J]. Microbiology Ecology,2004, **49**:83-95.

[5] Cozzarelli I M, Bekins B A, Baedeker M J, et al. Progression of natural attenuation processes at a crude-oil spill site: I. Geochemical evolution of the plume [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2001, **53**:369-385.

[6] Farhadian M, Vachelard C, Duchez D, et al. In situ bioremediation of monoaromatic pollutants in groundwater: A review[J]. Bioresource Technology, 2008, **99**(13):5296-5308.

[7] GB/T 5750.1~5750.13-2006,生活饮用水标准检验方法[S].

[8] 屈智慧,赵勇胜,张文静,等.包气带砂层中生物作用对垃圾渗滤液中污染物的去除研究[J].环境科学,2008, **29**(2):344-348.

[9] Kao C M, Prosser J. Evaluation of natural attenuation rate at a gasoline spill site[J]. Journal of Hazardous Materials,2001, **82**(3):275-289.

[10] 蒋亚萍,黄宗万,陈余道,等.石油类污染含水砂柱中 BTEX 的自然衰减与厌氧生物降解特征[J].桂林工学院学报,2005, **25**(2):229-233.

[11] Chao H P, Lee J F, Lee C K, et al. An alternative method for predicting organic solute volatilization rates under gas and liquid turbulence[J]. Chemosphere, 2005, **59**(5):711-720.

[12] Voutsas E, Vavva C, Magoulas K, et al. Estimation of the volatilization of organic compounds from soil surfaces [J]. Chemosphere,2005, **58**:751-758.

[13] Lee C K, Chao H P, Lee J F. Effects of organic solutes properties on the volatilization processes from water solutions[J]. Water Research, 2004, **38**:365-374.

[14] Pankow J F, Rathbun R E, Zogorski J S. Calculated volatilization rates of fuel oxygenate compounds and other gasoline-related compounds[J]. Chemosphere,1996, **33**(5):921-937.

[15] Kao C M, Wang C C. Control of BTEX migration by intrinsic bioremediation at a gasoline spill site[J]. Water Research, 2000, **34**(13):3413-3423.