

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第10期

Vol.35 No.10

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于虚拟撞击原理的固定源 PM ₁₀ /PM _{2.5} 采样器的研制	蒋靖坤, 邓建国, 段雷, 张强, 李振, 陈小彤, 李兴华, 郝吉明 (3639)
1992~2012 年福州市和厦门市酸雨变化特征及影响因素	郑秋萍, 王宏, 陈彬彬, 隋平, 林文 (3644)
青岛近海不同天气状况下大气气溶胶中金属元素浓度分布特征研究	陈晓静, 祁建华, 刘宁, 张翔宇, 申恒青, 刘明旭 (3651)
化学合成类制药行业工艺废气 VOCs 排放特征与危害评估分析	李嫣, 王浙明, 宋爽, 徐志荣, 许明珠, 徐威力 (3663)
烧结过程 NO _x 和 SO ₂ 形成规律及烧结料组成对 NO _x 排放的影响	任重培, 朱天乐, 朱廷钰, 吕栋 (3669)
废茶活性炭脱硫脱硝性能的应用研究	宋磊, 张彬, 邓文 (3674)
黑河中游边缘荒漠-绿洲非饱和带土壤质地对土壤氮积累与地下水氮污染的影响	苏永中, 杨晓, 杨荣 (3683)
海河流域河流生态系统健康评价	郝利霞, 孙然好, 陈利顶 (3692)
台州长潭水库铁锰质量浓度变化特征及其成因分析	刘树元, 郑晨, 袁琪, 王先兵, 王稀炎 (3702)
山地城市新建湖库氮磷营养盐时空特征研究	包静玥, 鲍建国, 李立青 (3709)
岩溶地下水水文地球化学对降雨的响应: 以重庆雪玉洞地下河系统为例	王凤康, 梁作兵, 于正良, 江泽丽 (3716)
岩溶地下河流域水中多环芳烃污染特征及生态风险评价	蓝家程, 孙玉川, 田萍, 卢丙清, 师阳, 徐昕, 梁作兵, 杨平恒 (3722)
废旧电器拆解区河流沉积物中多溴联苯醚 (PBDEs) 的污染特征与生态风险	陈宣宇, 薛南冬, 张石磊, 李发生, 龚道新, 刘博, 孟磊 (3731)
海河流域中南部河流沉积物的重金属生态风险评价	王瑞霖, 程先, 孙然好 (3740)
大辽河口 COD 与 DO 的分布特征及其影响因素	杨福霞, 简慧敏, 田琳, 姚庆祯 (3748)
辽河下游 CDOM 吸收与荧光特性的季节变化研究	邵田田, 赵莹, 宋开山, 杜嘉, 丁智 (3755)
伊乐藻和氮循环菌技术对太湖氮素吸收和反硝化的影响	刘丹丹, 李正魁, 叶忠香, 张万广 (3764)
地表水体放线菌分离鉴定与致嗅能力研究	陈娇, 白晓慧, 卢宁, 王先云, 章永辉, 吴潘成, 郭心驰 (3769)
地下水循环井技术修复硝基苯污染含水层效果模拟	白静, 赵勇胜, 孙超, 秦传玉, 于凌 (3775)
茶叶基水合氧化铁吸附水体中 Pb(II) 的性能	万顺利, 薛瑶, 马钊钊, 刘国斌, 余艳霞, 马明海 (3782)
紫外辐射对小分子有机酸化学凝聚性作用途径探讨	王文东, 王亚博, 范庆海, 丁真真, 王文, 宋珊, 张银婷 (3789)
水中普萘洛尔的紫外光降解机制及其产物毒性	彭娜, 王开峰, 刘国光, 曾令泽, 姚锟, 吕文英 (3794)
二氧化钛 (P25) 光催化降解二苯甲酸的研究	王阿楠, 滕应, 骆永明 (3800)
碳氮比对聚氨酯生物膜反应器短程硝化反硝化的影响	谭冲, 刘颖杰, 王薇, 邱珊, 马放 (3807)
城市污泥中温厌氧消化过程中厌氧耐药菌的分布与去除研究	佟娟, 王元月, 魏源送 (3814)
快速城市化区域表层土壤中杀虫剂的空间分布及风险评估	韦燕莉, 鲍志君, 巫承洲, 曾永平 (3821)
重庆铁山坪马尾松林土壤汞排放特征的现场测试	杜宝玉, 王琼, 罗遥, 段雷 (3830)
应用 X 射线吸收近边结构谱研究东北农耕地土壤中的氯种态及含量	李晶, 郎春燕, 马玲玲, 徐殿斗, 郑雷, 路雨楠, 崔丽瑞, 张晓萌 (3836)
植被重建下煤矿排土场土壤熟化过程中碳储量变化	李俊超, 党廷辉, 郭胜利, 薛江, 唐骏 (3842)
硫素对氧化还原条件下水稻土氧化铁和砷形态影响	唐冰培, 杨世杰, 王代长, 饶伟, 张亚楠, 王丹, 朱云集 (3851)
外生菌根真菌对 Al ³⁺ 胁迫和低钾土壤的响应	张薇, 黄建国, 袁玲, 李阳波, 何林卫 (3862)
长期施用猪粪水稻土抗生素抗性基因污染研究	黄福义, 李虎, 韦蓓, 欧阳伟堂, 苏建强 (3869)
外源添加磷和有机酸模拟铅污染土壤钝化效果及产物的稳定性研究	左继超, 高婷婷, 苏小娟, 万田英, 胡红青 (3874)
污染场地六价铬的还原和微生物稳定化研究	郑家传, 张建荣, 刘希雯, 许倩, 施维林 (3882)
热强化气相抽提对不同质地土壤中苯去除的影响	李鹏, 廖晓勇, 阎秀兰, 崔晓勇, 马栋 (3888)
O ₃ 浓度升高对南方城市绿化树种氮素的影响	杨田田, 张巍巍, 胡恩柱, 王效科, 田媛, 冯兆忠 (3896)
施氮强度对不同土壤有机碳水平桉树林温室气体通量的影响	李睿达, 张凯, 苏丹, 逯非, 万五星, 王效科, 郑华 (3903)
¹³ C ₂ O ₂ 示踪臭氧胁迫对水稻土壤微生物的影响	陈展, 王效科, 尚鹤 (3911)
表面活性剂 <i>Burkholderia xenovorans</i> LB400 体系对低氯代 PCBs 的好氧强化降解	陈少毅, 张静, 汪涵, 任源 (3918)
耐高氨氮异养硝化-好氧反硝化菌 TN-14 的鉴定及其脱氮性能	信欣, 姚力, 鲁磊, 冷璐, 周迎芹, 郭俊元 (3926)
微氧环境中电化学活性微生物的分离与鉴定	吴松, 肖勇, 郑志勇, 郑越, 杨朝晖, 赵峰 (3933)
电极活性菌分离过程中微生物群落结构动态特征解析	王敏, 赵阳国, 卢珊珊 (3940)
铜对草鱼及花鲢的毒性预测: 基于生物配体模型	王万宾, 陈莎, 吴敏, 赵婧 (3947)
天鹅洲故道底栖动物群落特征及水质生物学评价	马秀娟, 沈建忠, 王腾, 王海生, 黄丹, 孙广文, 龚成 (3952)
水生生物基准推导中物种选择方法研究	张铃松, 王业耀, 孟凡生, 周岳溪, 于海斌 (3959)
生产源区人血清中六溴环十二烷水平与甲状腺激素相关性研究	李鹏, 杨从巧, 金军, 王英, 刘伟志, 丁问微 (3970)
金属氧化物-Laponite 黏土复合材料负载氧化钴催化剂的制备及对苯的催化消除性能	牟真, 麻春艳, 程杰, 李进军 (3977)
CuO(-CeO ₂)/Al ₂ O ₃ 催化剂对苯催化氧化性能研究	查键, 周宏仓, 何都良, 单龙, 张露, 谢婕 (3984)
生物毒性检测在水质安全评价中的应用	徐建英, 赵春桃, 魏东斌 (3991)
某城市城镇污水处理厂 COD 排放现状评价分析	周羽化, 卢延娜, 张虞, 朱静, 雷晶, 申晨, 武雪芳 (3998)
北京市再生水利用生态环境效益评估	范育鹏, 陈卫平 (4003)
我国持久性有机污染物污染事故预警指标体系构建	王琳, 吕永龙, 贺桂珍, 王铁宇 (4009)
环境损害评估: 构建中国制度框架	张红振, 王金南, 牛坤玉, 董璟琦, 曹东, 张天柱, 骆永明 (4015)
《环境科学》征稿简则 (3887) 《环境科学》征订启事 (4008) 信息 (3730, 3739, 3774, 3895)	

地下水循环井技术修复硝基苯污染含水层效果模拟

白静¹, 赵勇胜^{1*}, 孙超¹, 秦传玉¹, 于凌²

(1. 吉林大学环境与资源学院, 地下水资源与环境教育部重点实验室, 长春 130021; 2. 中国石油集团东北炼化工程有限公司吉林设计院, 吉林 132000)

摘要: 实验在二维模拟槽中进行, 以曝气前后地下水水位高度变化表征地下水循环强度, 分析了地下水初始水位、曝气量和地下水初始流速对循环井运行的影响, 并以得到的最佳运行参数进行硝基苯污染地下水修复效果模拟。结果表明, 地下水初始水位 45 cm, 曝气量 $0.7 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, 地下水初始流速低于 $1.0 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$ 时, 循环井可以达到良好运行状态。硝基苯在地下水中的纵向迁移距离明显大于横向, 泄漏第 50 d 时, 平均浓度达到 $246.97 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。循环井修复过程中, 逐渐形成一个以循环井为中心的有机物高效修复区域。该区域内有机物被优先去除, 浓度持续下降。高效修复区域外, 存在过渡区域, 该区域内有机物的浓度受有机物吸附/解吸和迁移性共同作用影响。整个修复过程中, 硝基苯的浓度经历了快速下降-缓慢下降-浓度拖尾 3 个阶段, 累计曝气 14 h 后, 硝基苯的平均浓度下降至 $71.19 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 残留的硝基苯分布在远离循环井的区域。由此可见, 地下水循环井技术能够较好地修复硝基苯污染的地下水, 修复过程存在最佳运行条件及最适修复时间。

关键词: 地下水循环井技术; 含水层; 硝基苯; 参数优化; 最适修复时间

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)10-3775-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.10.019

Laboratory Evaluation of Remediation of Nitrobenzene Contaminated Aquifer by Using Groundwater Circulation Well

BAI Jing¹, ZHAO Yong-sheng¹, SUN Chao¹, QIN Chuan-yu¹, YU Ling²

(1. Key Laboratory of Groundwater Resources and Environment, Ministry of Education, College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130021, China; 2. Jilin Design Institute, CNPC Northeast Refining & Chemical Engineering Co., Ltd., Jilin 132000, China)

Abstract: A two-dimension simulated sand box was set up to investigate the influencing factors, such as the initial groundwater level, aeration rate and the initial groundwater rate, that affect groundwater circulation well (GCW) by determining the intensity of groundwater circulation which was characterized by the variation of groundwater level before and after aeration. The optimal operating parameters were used to remediate nitrobenzene contaminated aquifer. The results demonstrated that: GCW could be well operated under the conditions of 45 cm groundwater level, $0.7 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ aeration rate. The effects of groundwater velocity less than $1.0 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$ could be ignored. The lateral mobility rate of nitrobenzene was faster than that of longitudinal. The average concentration of nitrobenzene was $246.97 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ on day 50 of leakage. During the remediation of circulation well, an efficient organics remediation region was gradually formed around the circulation well. The organics in this region was removed preferentially, and the concentration decreased continuously. Besides the efficient remediation region, there was a transient region, where the concentration of organics was influenced by the combined effects of adsorption/desorption and migration potential of organics. During the whole remediation process, the concentration of nitrobenzene went through three stages described as rapid removal, slow removal. After 14h aeration, the nitrobenzene average concentration was reduced to $71.19 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The residual nitrobenzene was distributed in regions far away from GCW. Therefore, nitrobenzene contaminated aquifer could be well remediated by GCW, and there were optimal operation conditions and appropriate remediation time which guaranteed the best remediation effect.

Key words: groundwater circulation well; aquifer; nitrobenzene; parameters optimization; optimal remediation time

地下水有机污染日益严重^[1~5], 修复技术的研究及技术有效性分析逐渐成为污染场地修复领域研究的热点。目前研究较多的修复技术有 P&T (pump and treat, 抽出-处理技术)^[6,7]、PRB (permeable reactive barrier, 可渗透反应墙技术)^[8,9]、AS (air sparging, 原位空气扰动技术)^[10,11]、SVE (soil vapor extraction, 土壤气相抽提技术)^[12]、BS (bioremediation, 生物曝气修复技术)^[13]、MNA (monitored natural attenuation, 监测自然衰减)^[14]等, 其中原位修复技

术因其对场地环境扰动小, 修复成本低等特点, 得到了广泛应用。GCW (groundwater circulation well, 地下水循环井技术)^[15~17]作为一种原位修复技术, 因其特殊的双井屏结构, 能够在循环井周围形成地下水三维循环, 通过有机物和氧气在气水两相间的传

收稿日期: 2014-03-17; 修订日期: 2014-05-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(41272256)

作者简介: 白静(1983~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为污染场地控制与修复, E-mail: cleansand@163.com

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

质作用,去除挥发性和半挥发性有机物,同时提高地下水中的溶解氧含量,强化原位好氧生物降解. 该技术早期研究集中于循环井结构的改进^[18],地下水的循环方式^[19],地下水三维流场的模拟^[20]等,以上研究为循环井的场地应用奠定了基础^[21~23].

循环井在国内尚处于起步阶段,白静等^[24,25]研究了循环井技术对含水层中典型 NAPL 物质的修复效果,赵素丽等^[26,27]利用 GCW 进行了生物修复,主要研究了技术的有效性,对于修复过程中循环井运行参数的选择优化、污染物的去除规律以及最佳修复时间等,尚未开展详细的研究. 针对上述情况,本研究以中砂为实验介质,以硝基苯作为目标污染物,在二维模拟槽中进行运行参数优化及修复实验,以期循环井场地应用提供理论参考.

1 材料与方法

1.1 实验材料

中砂粒径:0.25~0.5 mm,孔隙度 35.6%,有机质含量为 0.33%,pH 为 7.15. 渗透系数为 $0.0003 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. 硝基苯为分析纯,25℃下,水相溶解度 $1797 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,亨利系数 $31.8 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$,蒸气压为 32.66 Pa (0.245 mm Hg 柱).

1.2 实验装置

实验在二维有机玻璃模拟槽中进行,模拟槽尺寸为:130 cm×30 cm×60 cm(长×宽×高),模拟槽正面分布 60 个取样口,由左向右,由上向下分别为第 1~10 排和第 1~6 列(图 1). 以槽左侧布水板为位置零点,第 1~10 列与其垂向距离 l 分别为 3、16、29、42、55、68、81、94、107 和 120 cm. 循环井以滤布包裹,与槽底部接触,垂直安置在槽中心位置. 中砂分层装入不断夯实,填装高度 55 cm. 每个取样口埋设玻璃管,并以乳胶管与玻璃测压管连接,将所有的测压管粘贴在模拟槽体上,以指示每个取样点的水位变化. 在槽左侧布水区以蠕动泵缓慢进水,逐渐驱替介质孔隙中的空气,待地下水水位上升至一定高度后,停止进水并静置一段时间.

1.3 实验方法

1.3.1 循环井运行参数优化实验

实验考察了地下水初始水位,曝气量和地下水流速对循环井运行效果的影响. 地下水初始水位影响实验:地下水初始水位分别为 50、45 和 40 cm,曝气量采用 $0.7 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$; 曝气量影响实验:固定地下水初始水位 45 cm,曝气量为 0.5、0.6、0.7 和 $0.8 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$; 地下水初始流速影响实验:固定出水区水

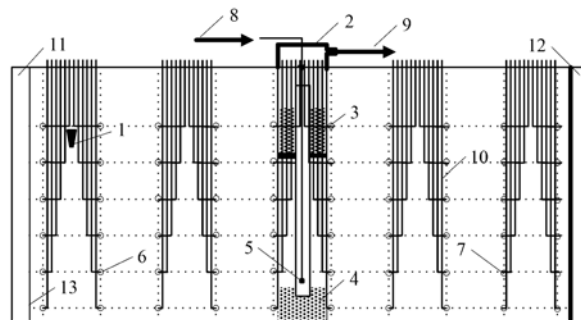


图 1 模拟装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of simulator

位高度为 45 cm,调整进水区水位高度,使地下水流速为 0.2、0.4、0.8、 $1.0 \text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$,曝气量选用 $0.7 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$. 在各影响因素实验中,通过记录曝气前后测压管内水位高度变化,定量表征其对循环井运行的影响.

1.3.2 硝基苯修复实验

控制地下水初始流速为 $0.2 \text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$,在模拟槽第 1、2 列中间,地下水水位以上 2 cm 处,设置污染物泄漏槽. 泄漏槽底部以滤纸衬底,硝基苯的饱和溶液以一定流速缓慢泄漏,在不同时间取样,分析硝基苯的迁移规律. 待整个模拟槽被全部污染后,切断污染源,同时启动地下水循环井进行静水条件下的修复. 在不同累积曝气时间下,取水样测定硝基苯的浓度. 实验在相对密闭的室内进行,室内温度控制在 25℃左右. 水样以三氯甲烷萃取,利用岛津 2010 型气相色谱定量分析. 色谱条件:DB-1 色谱柱 ($30 \text{ m}\times 0.25 \mu\text{m}\times 0.25 \text{ mm}$),FID 检测器,进样量 $2 \mu\text{L}$,分流比 1:5. 升温程序:40℃保持 2 min,以 $2 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升至 80℃,保持 3 min.

2 结果与讨论

2.1 循环井运行影响因素分析

2.1.1 地下水初始水位影响

$0.7 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 曝气量、不同地下水初始水位条件下,循环井运行稳定后各测压管内的水位高度变化 h 如图 2 所示. 结合实验现象可知:地下水初始水位为 50 cm,循环井内水位上升过高过快,地下水由尾气口溢出. 地下水初始水位为 45 cm 和 40 cm 时,曝气后第 1、2 和 3 排测压管内水位上升,第 4、5 和 6 排则下降. 距离循环井越近,水位高度变化幅度越大. 通过各测压管内的水位变化

可以推断,在模拟槽下部,地下水流向循环井,在模拟槽上部,地下水流出循环井,经过持续曝气,最终在循环井周围形成地下水的三维循环. 45 cm

对应测压管内的水位高度变化幅度大于 40 cm,说明其形成的地下水循环强度较强. 因此,地下水初始水位选为 45 cm.

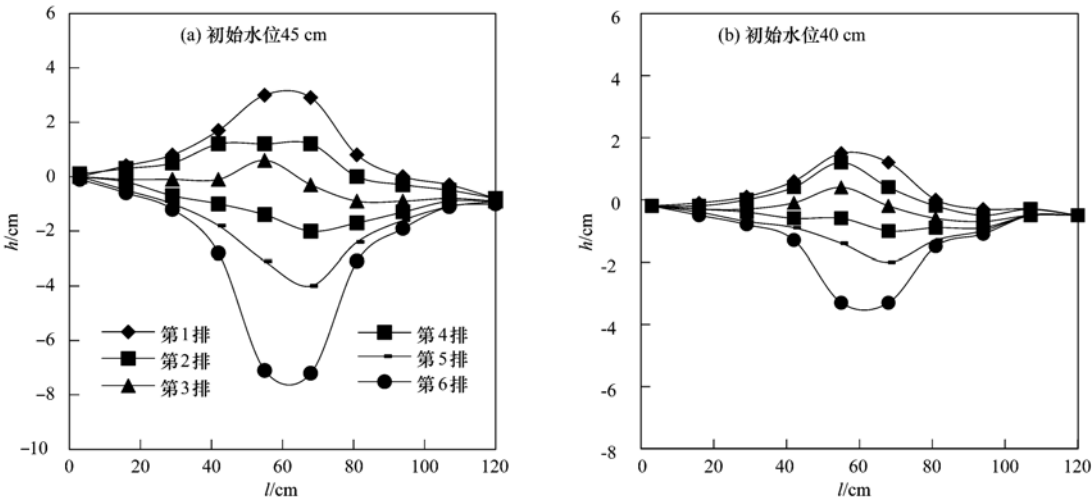


图 2 不同地下水初始水位测压管内水位高度变化

Fig. 2 Groundwater level variations of piezometer tubes at the condition of different initial groundwater table

2.1.2 曝气量影响

图 3 为 45 cm 地下水初始水位, 0.5 ~ 0.8 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 曝气量下,各测压管内的水位高度变化. 由

图 5 可知,随着曝气量增加,各测压管内的水位变化幅度逐渐增大,地下水的循环强度逐渐增强,但当曝气量超过 0.7 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 后,测压管内的水位变化幅度

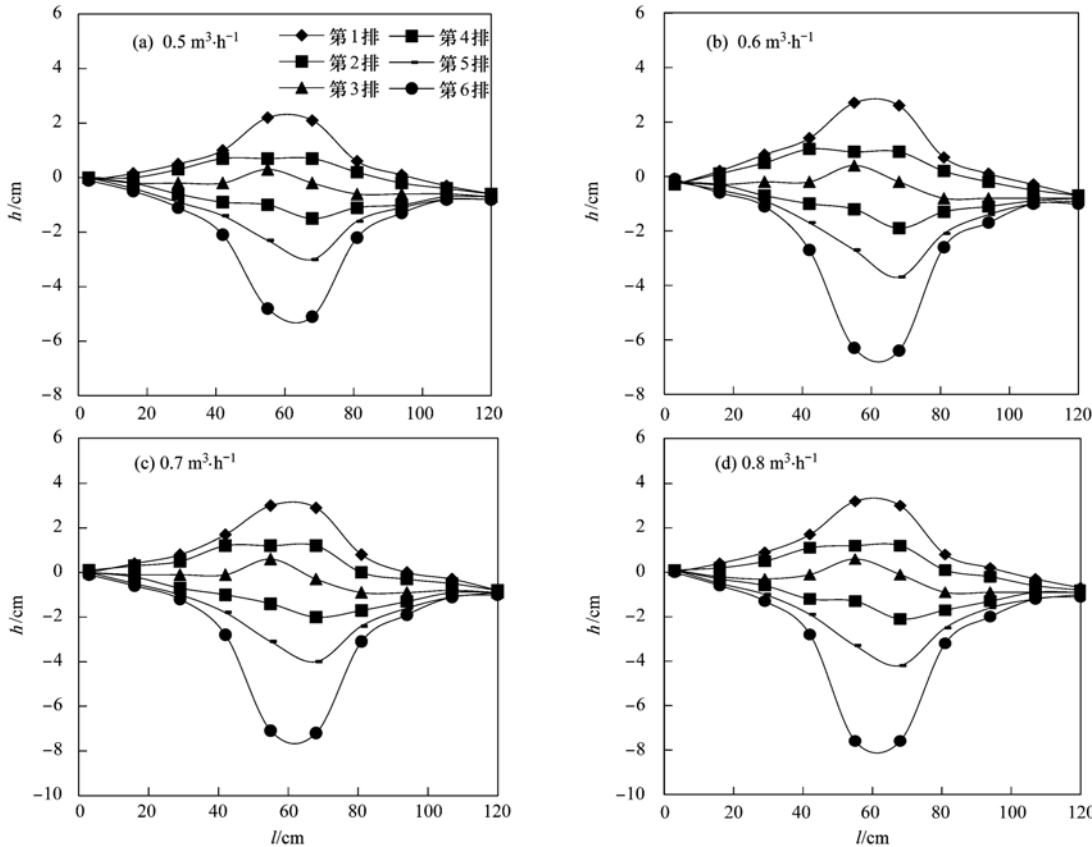


图 3 不同曝气量各测压管内水位高度变化

Fig. 3 Groundwater level variations of piezometer tubes at the condition of different aeration rate

不再明显. 因此本实验选用 $0.7 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 作为最佳曝气量.

2.1.3 地下水初始流速影响

不同的污染场地,地下水的流速往往也存在较大差异. 图4给出了曝气量 $0.7 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$,不同地下

水初始流速下,各测压管内的水位高度变化. 从中可知,各测压管内的水位变化幅度基本不发生变化,但较静水条件略有上升. 因此地下水初始流速在低于 $1.0 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$ 范围内时,对循环井运行的影响可忽略不计.

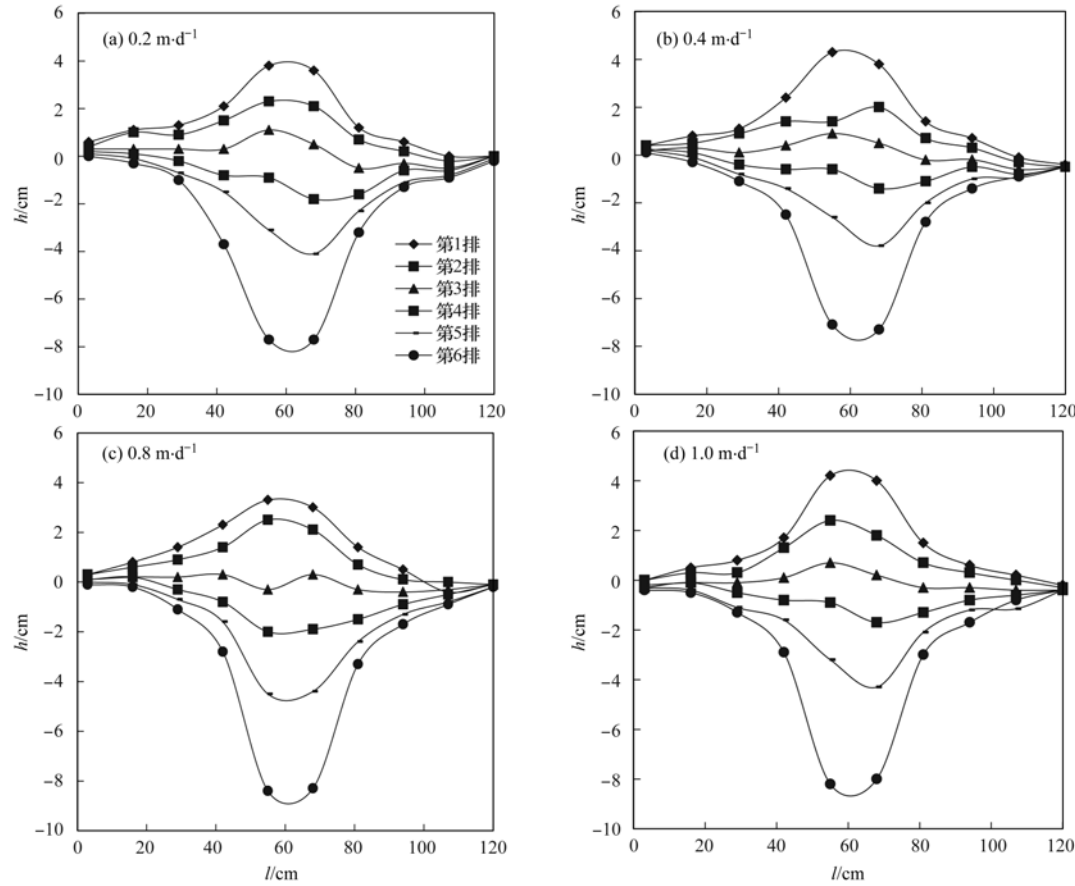


图4 不同地下水初始流速测压管内水位高度变化

Fig. 4 Groundwater level variations of piezometer tubes at the condition of different groundwater flow velocity

2.2 循环井修复效果分析

2.2.1 硝基苯迁移规律

有机物泄漏进入地下水后,会形成污染物的

羽状体,并随着地下水的迁移不断增大. 由图5可知,硝基苯的纵向迁移距离明显大于横向. 污染第10 d时, $100.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝基苯浓度迁移锋面的

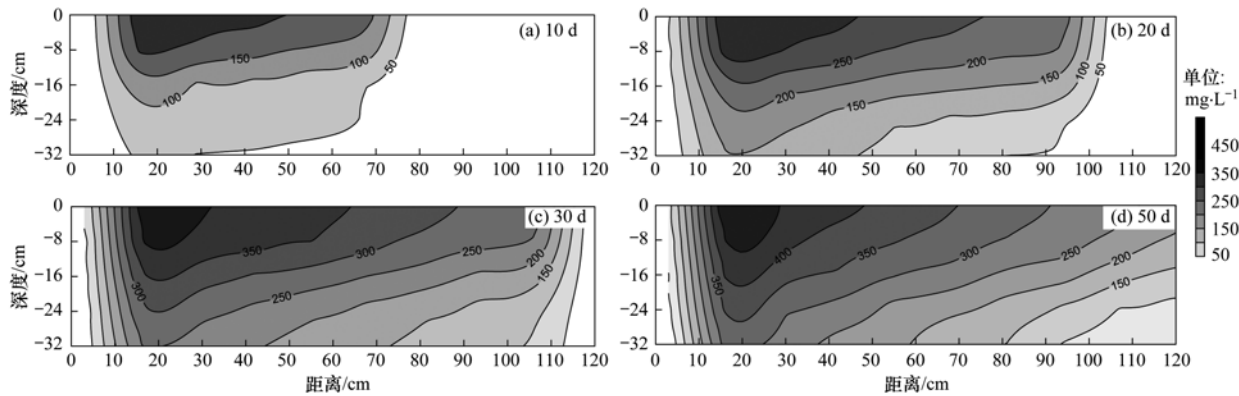


图5 不同泄漏时间下硝基苯浓度分布

Fig. 5 Nitrobenzene concentration distribution at different leakage time

最大纵向迁移距离为 70 cm,而最大横向迁移距离为 20 cm 左右,仅为纵向迁移距离的 29%,迁移距离的显著差异表明:有机物进入地下水后,迁移主要受对流弥散作用影响,随地下水流动是污染物羽状体持续增大的主要原因. 随着泄漏时间的延长,硝基苯的污染羽逐渐增大,污染至第 50 d 时,整个模拟槽被全部污染,此时模拟槽内硝基苯的

最高浓度和平均浓度分别为 $499.78\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $246.97\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.2.2 循环井修复效果模拟

图 6 为硝基苯在修复过程中的浓度变化. 随着曝气时间延长,硝基苯浓度持续下降;靠近循环井的硝基苯被优先去除,逐渐形成一个以循环井为中心轴的锥形修复区域.

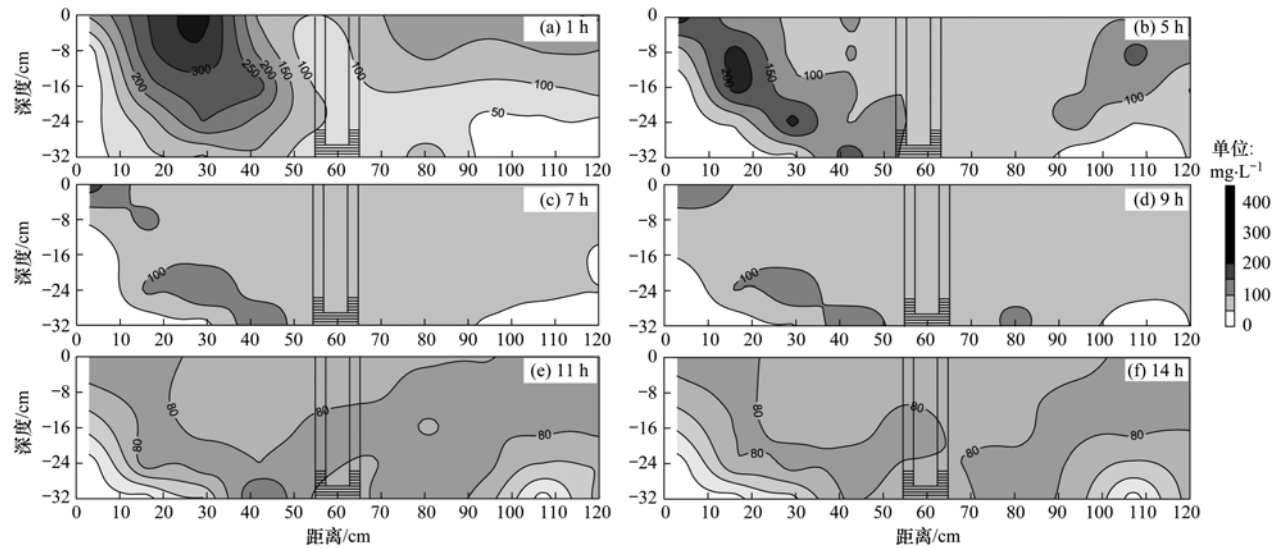


图 6 不同累积曝气时间硝基苯的浓度分布
Fig. 6 Nitrobenzene concentration distribution at different accumulated aeration time

硝基苯的去除大致经历了 3 个阶段(见图 6): 曝气初期的 3 h 内,硝基苯的最高浓度和平均浓度大幅下降,分别为 $274.80\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $87.55\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均去除速率为 $0.89\text{ mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$,这主要是由于曝气初期,地下水中硝基苯浓度较高,气水两相间传质作用大的缘故;累积曝气时间 3 ~ 9 h 范围内,硝基苯进入波动下降阶段,此时硝基苯的最高浓度和平均浓度分别降至 $140.19\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $80.54\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,平均去除速率为 $0.12\text{ mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$,原因可能是靠近循环井的硝基苯被去除后,液相中有机物浓度显著下降,但远离循环井区域内的硝基苯不能随着地下水快速迁移至循环井周围,从而造成硝基苯在气液两相间传质作用受阻;累积曝气 9 ~ 14 h 内,由于环境介质的吸附作用等,硝基苯进入浓度拖尾阶段,持续曝气 14 h 后,地下水中硝基苯的最高浓度和平均浓度较第 2 阶段,仅降低了 $42.29\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $9.35\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,残余的硝基苯基本上分布在远离循环井,模拟槽的两侧区域.

以各列为研究单元,将曝气前后各列取样口硝基苯的浓度平均值作为 $c_{\text{列}0}$ 和 $c_{\text{列}}$,两者的拟合方程见表 1.

表 1 各列硝基苯平均浓度衰减方程		
Table 1 Concentration decay fitting equation of nitrobenzene in each column		
列序号	拟合方程	R^2
1	$c_{\text{列}}/c_{\text{列}0} = -0.032 \ln(t) + 0.542$	0.813
2	$c_{\text{列}}/c_{\text{列}0} = -0.045 \ln(t) + 0.381$	0.861
3	$c_{\text{列}}/c_{\text{列}0} = -0.048 \ln(t) + 0.447$	0.635
4	$c_{\text{列}}/c_{\text{列}0} = -0.045 \ln(t) + 0.401$	0.922
5	$c_{\text{列}}/c_{\text{列}0} = -0.046 \ln(t) + 0.342$	0.935
6	$c_{\text{列}}/c_{\text{列}0} = -0.044 \ln(t) + 0.383$	0.973
7	$c_{\text{列}}/c_{\text{列}0} = -0.041 \ln(t) + 0.427$	0.907
8	$c_{\text{列}}/c_{\text{列}0} = -0.039 \ln(t) + 0.449$	0.913
9	$c_{\text{列}}/c_{\text{列}0} = -0.037 \ln(t) + 0.501$	0.854
10	$c_{\text{列}}/c_{\text{列}0} = -0.029 \ln(t) + 0.614$	0.703

各拟合方程的系数为该列硝基苯的浓度衰减系数,由表 1 可知,距离循环井越近,衰减系数越高,说明硝基苯的修复效果越好.

以 9 号和 44 号取样口为例,分析硝基苯的残留规律. 由图 7 可知,曝气前 3 h 内,9 号和 44 号取样口处硝基苯的浓度快速下降,累积曝气第 3 h 时,2 个取样口处硝基苯的浓度分别为 $45.93\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $9.56\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;之后缓慢上升,在累积曝气第 7 h 时,浓度上升达到峰值,分别为 $111.24\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 67.45

$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 之后缓慢下降, 累积曝气 14 h 时, 2 个取样口处硝基苯的残留浓度分别为 $79.04 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $57.33 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

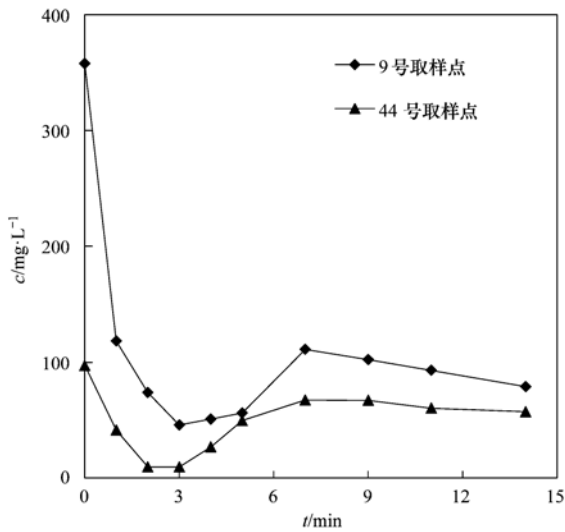


图 7 9 号和 44 号取样口处浓度变化

Fig. 7 Concentration variation trend of sampling points No. 9 and No. 44

结合衰减系数及 2 个取样口的浓度变化可知: 靠近循环井的区域, 有机物浓度持续下降, 为循环井高效修复区域; 高效修复区域外, 存在过渡区域, 该区域内有机物浓度快速下降-缓慢上升-缓慢下降, 有机物最终浓度受有机物吸附/解吸和迁移性共同影响。

以曝气前硝基苯的平均浓度作为 c_0 , 不同累积曝气时间下硝基苯的平均浓度作为 c , c/c_0 与累积曝气时间关系如图 8 所示。从中可知, 累积曝气时

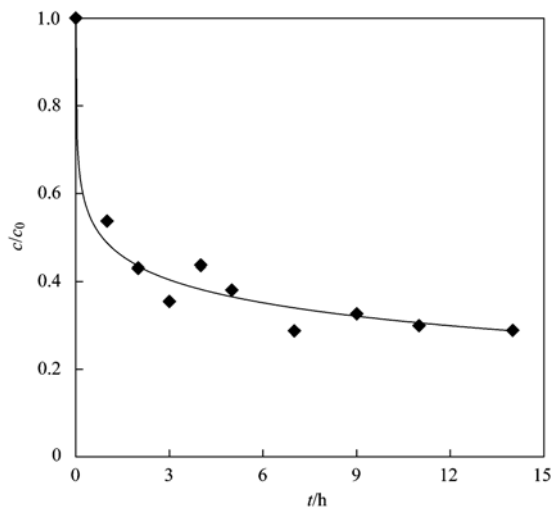


图 8 不同曝气时间硝基苯相对平均浓度

Fig. 8 Variation trend of relative concentration of nitrobenzene at different aeration time

间超过 9 h 后, 硝基苯的去除不再明显。因此, 在利用地下水循环井技术修复硝基苯类物质时, 需要明确有机物的快速去除阶段, 减少无用能耗, 同时针对修复后期的拖尾现象, 考虑使用其他技术联合修复。

3 结论

(1) 地下水初始水位 45 cm, 曝气量为 $0.7 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, 地下水初始流速低于 $1.0 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$, 地下水循环井能够达到良好运行状态。

(2) 硝基苯污染羽状体在地下水中不断迁移增大, 其浓度锋面的纵向迁移距离明显快于横向迁移; 污染第 50 d 时, 整个模拟槽被全部污染, 硝基苯的平均浓度达到 $246.97 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(3) 靠近循环井的硝基苯被优先去除, 逐渐形成一个以循环井为中心轴的锥形修复区域, 硝基苯的去除经历了快速去除-波动去除-浓度拖尾这 3 个阶段, 残留的硝基苯分布在远离循环井的区域; 循环井修复硝基苯污染地下水, 存在最适修复时间。

参考文献:

- [1] Loos R, Locoro G, Comero S, *et al.* Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water[J]. *Water Research*, 2010, **44**(14): 4115-4126.
- [2] 石建省, 王昭, 张兆吉, 等. 华北平原地下水有机污染特征初步分析[J]. *生态环境学报*, 2011, **20**(11): 1695-1699.
- [3] 朱菲菲, 秦普丰, 张娟, 等. 我国地下水环境优先控制有机物的筛选[J]. *环境工程技术学报*, 2013, **3**(5): 443-450.
- [4] 王晓红, 魏加华, 成志能, 等. 地下水有机污染源识别技术体系研究与示范[J]. *环境科学*, 2013, **34**(2): 662-667.
- [5] 高存荣, 王俊桃. 我国 69 个城市地下水有机污染特征研究[J]. *地球学报*, 2011, **32**(5): 581-591.
- [6] Singh A K, Tiwary C B, Singh B K. Groundwater organic contamination with limited efficiency of pump and treat remediation[J]. *Research and Reviews: Journal of Ecology and Environmental Sciences*, 2013, **1**(1): 1-5.
- [7] Brusseau M L. Use of historical pump-and-treat data to enhance site characterization and remediation performance assessment[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2013, **224**(9): 1741-1746.
- [8] Phillips D H, Van Nooten T, Bastiaens L, *et al.* Ten year performance evaluation of a field-scale zero-valent iron permeable reactive barrier installed to remediate trichloroethene contaminated groundwater [J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, **44**(10): 3861-3869.
- [9] Shen H, Wilson J T, Lu X X. A tracer test to characterize treatment of TCE in a permeable reactive barrier [J]. *Groundwater Monitoring and Remediation*, 2012, **32**(4): 32-41.
- [10] 白静, 张凤君, 王天野, 等. 空气曝气法去除地下水中石油类污染物的室内模拟[J]. *土木建筑与环境工程*, 2012, **34**(1): 91-95.

- [11] 秦传玉, 赵勇胜, 郑苇, 等. 空气扰动技术对地下水中氯苯污染晕的控制及去除效果[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2010, **40**(1): 164-168.
- [12] Lu Y, Fan W, Yang Y S, *et al.* Mathematical modeling of differentiation processes in porous media during soil vapor extraction(SVE) remediation of contaminated soil/water[J]. Water Air and Soil Pollution, 2013, **224**(3): 1491-1498.
- [13] Sperry K L, Stanley C, Kay J. Field trial of Biosparging with oxygen for bioremediation of volatile organic compounds[J]. Remediation Journal, 2001, **11**(4): 47-62.
- [14] Naidu R, Nandy S, Megharaj M, *et al.* Monitored natural attenuation of a long-term petroleum hydrocarbon contaminated sites: a case study[J]. Biodegradation, 2012, **23**(6): 881-895.
- [15] Schrauf T W, Sheehan P J, Pennington L H. Alternative method of groundwater sparging for petroleum hydrocarbon remediation[J]. Remediation Journal, 1993, **4**(1): 93-114.
- [16] Glynn B A. Recent developments in cleanup technologies[J]. Remediation Journal, 2000, **10**(2): 95-103.
- [17] Elmore A C, Graff T. Best available treatment technologies applied to groundwater circulation wells[J]. Remediation Journal, 2002, **12**(3): 63-80.
- [18] Gvirtzman H, Gorelick S M. The concept of In-situ vapor stripping for removing VOCs from groundwater[J]. Transport in Porous Media, 1992, **8**(1): 71-92.
- [19] Mohrlök U, Samuel Kirubaharan C, Eldho T I. Transport characteristics in a 3D groundwater circulation flow field by experimental and numerical investigations[J]. Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management, 2010, **14**(3): 185-194.
- [20] Cunningham J A, Hoelen T P, Hopkins G D, *et al.* Hydraulics of recirculating well pairs for ground water remediation[J]. Ground Water, 2004, **42**(6): 880-889.
- [21] Hall B L, Lachmar T E, Dupont R R. Field monitoring and performance evaluation of a field-scale in-well aeration system at a gasoline-contaminated site[J]. Journal of Hazardous Material, 2001, **82**(2): 197-212.
- [22] Goltz M N, Gandhi R K, Gorelick S M, *et al.* Field evaluation of in situ source reduction of trichloroethylene in groundwater using Bio-enhanced In-Well vapor stripping[J]. Environmental Science and Technology, 2005, **39**(22): 8963-8970.
- [23] Goltz M N, Huang J Q, Close M E, *et al.* Use of tandem circulation wells to measure hydraulic conductivity without groundwater extraction[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2008, **100**(3-4): 127-136.
- [24] 白静, 孙超, 赵勇胜. 地下水循环井技术对含水层典型 NAPL 污染物修复模拟[J]. 环境科学研究, 2014, **27**(1): 78-85.
- [25] 白静. 表面活性剂强化地下水循环井技术修复 NAPL 污染含水层研究[D]. 长春: 吉林大学, 2013.
- [26] 赵素丽. 西沙珊瑚岛礁淡水透镜体的生物修复试验研究[J]. 水处理技术, 2007, **33**(8): 77-78.
- [27] 赵素丽, 孟秀花, 周从直. 地下水曝气修复技术 DDC 井的评估[J]. 山西建筑, 2005, **31**(4): 100-101.

CONTENTS

Development of a Two Stage Virtual Impactor for Stationary Source PM ₁₀ and PM _{2.5} Sampling	JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, DUAN Lei, <i>et al.</i> (3639)
Characteristics and the Impact Factors of Acid Rain in Fuzhou and Xiamen 1992-2012	ZHENG Qiu-ping, WANG Hong, CHEN Bin-bin, <i>et al.</i> (3644)
Concentration Distribution of Metal Elements in Atmospheric Aerosol Under Different Weather Conditions in Qingdao Coastal Region	CHEN Xiao-jing, QI Jian-hua, LIU Ning, <i>et al.</i> (3651)
Emission Characteristics and Hazard Assessment Analysis of Volatile Organic Compounds from Chemical Synthesis Pharmaceutical Industry	LI Yan, WANG Zhe-ming, SONG Shuang, <i>et al.</i> (3663)
NO _x and SO ₂ Formation in the Sintering Process and Influence of Sintering Material Composition on NO _x Emissions	REN Zhong-pei, ZHU Tian-le, ZHU Ting-yu, <i>et al.</i> (3669)
Application of Activated Carbon from Waste Tea in Desulfurization and Denitrification	SONG Lei, ZHANG Bin, DENG Wen (3674)
Effect of Soil Texture in Unsaturated Zone on Soil Nitrate Accumulation and Groundwater Nitrate Contamination in a Marginal Oasis in the Middle of Heihe River Basin	SU Yong-zhong, YANG Xiao, YANG Rong (3683)
Health Assessment of River Ecosystem in Haihe River Basin, China	HAO Li-xia, SUN Ran-hao, CHEN Li-ding (3692)
Analysis on the Variation Characteristics of Iron and Manganese Concentration and Its Genesis in Changtan Reservoir in Taizhou, Zhejiang Province	LIU Shu-yuan, ZHENG Chen, YUAN Qi, <i>et al.</i> (3702)
Spatiotemporal Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in a Mountainous Urban Lake	BAO Jing-yue, BAO Jian-guo, LI Li-qing (3709)
Formation of Geochemistry in Underground River Under Rainfall Conditions: An Example for Underground River at Xueyu Cave, Chongqing	WANG Feng-kang, LIANG Zuo-bing, YU Zheng-liang, <i>et al.</i> (3716)
Contamination and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and in Karst Underground River Catchment	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, TIAN Ping, <i>et al.</i> (3722)
Pollution Characteristics and Ecological Risk of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in River Sediments from an Electrical Equipment Dismantling Area	CHEN Xuan-yu, XUE Nan-dong, ZHANG Shi-lei, <i>et al.</i> (3731)
Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments in the Southern and Central Haihe River Basin	WANG Rui-lin, CHENG Xian, SUN Ran-hao (3740)
Distribution Characteristics of COD and DO and Its Influencing Factors in the Daliaohe Estuary	YANG Fu-xia, JIAN Hui-min, TIAN Lin, <i>et al.</i> (3748)
Seasonal Variation in the Absorption and Fluorescence Characteristics of CDOM in Downstream of Liaohe River	SHAO Tian-tian, ZHAO Ying, SONG Kai-shan, <i>et al.</i> (3755)
Nitrogen Uptake and Denitrification Study on the Joint Treatment of Aquatic Vegetation and Immobilized Nitrogen Cycling Bacteria in Taihu Lake	LIU Dan-dan, LI Zheng-kui, YE Zhong-xiang, <i>et al.</i> (3764)
Actinobacteria and Their Odor-producing Capacities in a Surface Water in Shanghai	CHEN Jiao, BAI Xiao-hui, LU Ning, <i>et al.</i> (3769)
Laboratory Evaluation of Remediation of Nitrobenzene Contaminated Aquifer by Using Groundwater Circulation Well	BAI Jing, ZHAO Yong-sheng, SUN Chao, <i>et al.</i> (3775)
Sorption Characteristics of Tea Waste Modified by Hydrated Ferric Oxide Toward Pb(II) in Water	WAN Shun-li, XUE Yao, MA Zhao-zhao, <i>et al.</i> (3782)
Effects of UV Radiation on the Aggregation Performance of Small Molecular Organic Acids	WANG Wen-dong, WANG Ya-bo, FAN Qing-hai, <i>et al.</i> (3789)
UV Photolysis of Propanolol in Aqueous Solution: Mechanism and Toxicity of Photoproducts	PENG Na, WANG Kai-feng, LIU Guo-guang, <i>et al.</i> (3794)
Photo-catalytical Degradation of Diphenylarsinic Acid by TiO ₂ (P25)	WANG A-nan, TENG Ying, LUO Yong-ming (3800)
Effect of Carbon/Nitrogen Ratio on Short-Cut Nitrification and Denitrification of Polyurethane Biofilm Reactor	TAN Chong, LIU Ying-jie, WANG Wei, <i>et al.</i> (3807)
Distribution and Removal of Anaerobic Antibiotic Resistant Bacteria During Mesophilic Anaerobic Digestion of Sewage Sludge	TONG Juan, WANG Yuan-yue, WEI Yuan-song (3814)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Insecticides in Surface Soil from a Rapidly Urbanizing Region	WEI Yan-li, BAO Lian-jun, WU Cheng-zhou, <i>et al.</i> (3821)
Field Measurement of Soil Mercury Emission in a Masson Pine Forest in Tieshanping, Chongqing in Southwestern China	DU Bao-yu, WANG Qiong, LUO Yao, <i>et al.</i> (3830)
Chlorine Speciation and Concentration in Cultivated Soil in the Northeastern China Studied by X-Ray Absorption Near Edge Structure	LI Jing, LANG Chun-yan, MA Ling-ling, <i>et al.</i> (3836)
Soil Organic Carbon Storage Changes with Land Reclamation Under Vegetation Reconstruction on Opencast Coal Mine Dump	LI Jun-chao, DANG Ting-hui, GUO Sheng-li, <i>et al.</i> (3842)
Effect of Sulfur on the Species of Fe and As Under Redox Condition in Paddy Soil	TANG Bing-pei, YANG Shi-jie, WANG Dai-zhang, <i>et al.</i> (3851)
Response of Ectomycorrhizal Fungi to Aluminum Stress and Low Potassium Soil	ZHANG Wei, HUANG Jian-guo, YUAN Ling, <i>et al.</i> (3862)
Long-Term Manure Application Induced Shift of Diversity and Abundance of Antibiotic Resistance Genes in Paddy Soil	HUANG Fu-yi, LI Hu, WEI Bei, <i>et al.</i> (3869)
Effect of Phosphate and Organic Acid Addition on Passivation of Simulated Pb Contaminated Soil and the Stability of the Product	ZUO Ji-chao, GAO Ting-ting, SU Xiao-juan, <i>et al.</i> (3874)
Bioremediation of Chromium(VI) Contaminated Site by Reduction and Microbial Stabilization of Chromium	ZHENG Jia-chuan, ZHANG Jian-rong, LIU Xi-wen, <i>et al.</i> (3882)
Effect of Thermal Enhanced Soil Vapor Extraction on Benzene Removal in Different Soil Textures	LI Peng, LIAO Xiao-yong, YAN Xiu-lan, <i>et al.</i> (3888)
Effects of Elevated O ₃ Concentration on Nitrogen in Greening Tree Species in Southern China	YANG Tian-tian, ZHANG Wei-wei, HU En-zhu, <i>et al.</i> (3896)
Effects of Nitrogen Application on Soil Greenhouse Gas Fluxes in <i>Eucalyptus</i> Plantations with Different Soil Organic Carbon Content	LI Rui-da, ZHANG Kai, SU Dan, <i>et al.</i> (3903)
Ozone Effects on Soil Microbial Community of Rice Investigated by ¹³ C Isotope Labeling	CHEN Zhan, WANG Xiao-ke, SHANG He (3911)
Enhanced Aerobic Degradation of Low Chlorinated Biphenyls by Constructing Surfactants <i>Burkholderia xenovorans</i> LB400 Based System	CHEN Shao-yi, ZHANG Jing, WANG Han, <i>et al.</i> (3918)
Identification of a High Ammonia Nitrogen Tolerant and Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacterial Strain TN-14 and Its Nitrogen Removal Capabilities	XIN Xin, YAO Li, LU Lei, <i>et al.</i> (3926)
Isolation and Identification of Electrochemically Active Microorganism from Micro-Aerobic Environment	WU Song, XIAO Yong, ZHENG Zhi-yong, <i>et al.</i> (3933)
Characteristics of Microbial Community Structure During Isolation of Electrical Active Bacteria	WANG Min, ZHAO Yang-guo, LU Shan-shan (3940)
Predicting Copper Toxicity to <i>Hypophthalmichthys molitrix</i> and <i>Ctenopharyngodon idellus</i> Based on Biotic Ligand Model	WANG Wan-bin, CHEN Sha, WU Min, <i>et al.</i> (3947)
Macrobenthos Community Structure and Water Quality Evaluation of Tian'e Zhou Oxbows	MA Xiu-juan, SHEN Jian-zhong, WANG Teng, <i>et al.</i> (3952)
Species Selection Methods in Deriving Water Quality Criteria for Aquatic Life	ZHANG Ling-song, WANG Ye-yao, MENG Fan-sheng, <i>et al.</i> (3959)
Correlations Between HBCD and Thyroid Hormone Concentrations in Human Serum from Production Source Area	LI Peng, YANG Cong-qiao, JIN Jun, <i>et al.</i> (3970)
Preparation of Cobalt Oxide Mesoporous Metallic Oxide-Clay Composites and Their Catalytic Performance in the Oxidation of Benzene	MU Zhen, MA Chun-yan, CHENG Jie, <i>et al.</i> (3977)
Catalytic Degradation of Naphthalene by CuO(-CeO ₂)/Al ₂ O ₃	ZHA Jian, ZHOU Hong-cang, HE Du-liang, <i>et al.</i> (3984)
Toxicity Tests and Their Application in Safety Assessment of Water Quality	XU Jian-ying, ZHAO Chun-tao, WEI Dong-bin (3991)
Assessment on the COD Discharge Status of Municipal Wastewater Treatment Plant in a City of China	ZHOU Yu-hua, LU Yan-na, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (3998)
Assessment of Ecological Environment Benefits of Reclaimed Water Reuse in Beijing	FAN Yu-peng, CHEN Wei-ping (4003)
Construction of Index System for Early Warning of Persistent Organic Pollutants (POPs) Pollution Incidents in China	WANG Lin, LU Yong-long, HE Gui-zhen, <i>et al.</i> (4009)
Environmental Damages Assessment: Establishment of System Framework in China	ZHANG Hong-zhen, WANG Jin-nan, NIU Kun-yu, <i>et al.</i> (4015)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2014年10月15日 第35卷 第10期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 10 Oct. 15, 2014

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行