

柴油污染包气带环境的自然衰减作用

屈智慧, 赵勇胜, 王冰, 张欣月, 张哲, 赵妍, 郑苇, 李敬杰

(吉林大学 环境与资源学院, 130021 长春, qzh-19831001@163.com)

摘要: 为定量研究柴油污染包气带环境的自然衰减过程中吸附、生物和挥发作用, 通过吸附实验确定细砂和亚黏土对柴油饱和溶液的吸附平衡时间均为 24 h, 对总石油烃的理论最大吸附量分别为 234 和 430 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 经 6 个模拟柱的淋滤对比实验, 建立总石油烃生物降解作用和挥发作用的一级衰减动力学方程: 在细砂中分别为 $\rho(\text{TPH}) = 25.48e^{-0.0027x}$ 和 $\rho(\text{TPH}) = 25.48e^{-0.0221x}$, 在亚黏土中分别为 $\rho(\text{TPH}) = 25.48e^{-0.0051x}$ 和 $\rho(\text{TPH}) = 25.48e^{-0.0109x}$. 结果表明, 在柴油污染包气带环境中, 总石油烃在亚黏土中的自然衰减效率高于细砂.

关键词: 柴油; 包气带; 自然衰减

中图分类号: X53

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2011)04-0136-06

Research on the natural attenuation of vadose zone polluted by diesel

QU Zhi-hui, ZHAO Yong-sheng, WANG Bing, ZHANG Xin-yue,
ZHANG Zhe, ZHAO Yan, ZHENG Wei, LI Jing-jie

(College of Environment and Resources, Jilin University, 130021 Changchun, China, qzh-19831001@163.com)

Abstract: To quantitatively study the adsorption, biodegradation and volatilization of diesel polluted vadose zone environment during natural attenuation process, adsorption experiments were conducted to determine the adsorption equilibrium time of fine sand and clay vs saturated solution of diesel, which were 24 h, and the theoretical maximum adsorption capacity of the total petroleum hydrocarbons (TPH) of fine sand and clay were 234 and 430 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectively. The comparative experiments including six columns established the biodegradation and volatilization decay kinetic equations of fine sand polluted by diesel, $\rho(\text{TPH}) = 25.48e^{-0.0027x}$ and $\rho(\text{TPH}) = 25.48e^{-0.0221x}$, and the equations of clay, $\rho(\text{TPH}) = 25.48e^{-0.0051x}$ and $\rho(\text{TPH}) = 25.48e^{-0.0109x}$. The results showed that natural attenuation efficiency of clay polluted by diesel was greater than that of fine sand.

Key words: diesel; vadose zone; natural attenuation

柴油是目前运输工具中使用最多的燃料之一^[1]. 柴油污染包气带后会被介质微粒吸附, 降低土壤的通透性, 破坏土壤生态环境. 由于地面水体及降水的不断淋滤与冲刷, 会造成油类污染物向地下水的长期释放, 有些地区的地下水已经受到严重污染^[2-3]. 柴油中含有的芳香烃、饱和烃及烯烃成分对人类健康和自然生态环境造成严重威胁, 而柴油在运输和使用的过程中常有泄漏事故

发生, 因此, 关于柴油污染地下环境的修复方法和技术研究成为国内外环境领域的学术热点之一. 自然衰减是充分依靠自然净化能力的修复技术, 包括吸附、挥发、稀释、弥散等对污染物的非破坏性过程和生物降解、化学降解等破坏性过程. 目前, 国外有关石油烃类污染物在地下环境中自然衰减机制和场地实践的研究报道较多, 主要集中在自然衰减过程中的生物地球化学作用探究, 对石油类污染场地地下水实施长期监测自然衰减技术的效果研究等方面^[4-8]. 在国内, 对石油类污染地下水的特征和石油烃在地下水中的自然衰减特性等方面开展了研究^[9-12], 但是针对柴油污染包气带自然衰减过程中各种作用的定量研究及对

收稿日期: 2009-10-12.

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目(2007AA06Z343).

作者简介: 屈智慧(1983—), 女, 博士研究生;

赵勇胜(1961—), 男, 教授, 博士生导师.

不同包气带介质自然衰减能力的研究较少。

本文以细砂和亚黏土及0#柴油为研究对象,定量研究柴油污染包气带环境的自然衰减过程中吸附、生物和挥发作用,并分析了两种包气带介质自然衰减能力的强弱,为柴油在包气带介质中的衰减规律提供了依据,并为深入研究柴油污染地下水环境打下了基础。

1 实验

1.1 分析方法与仪器

试剂:石油醚(60~90℃馏分)、硫酸(体积比为1:1)、无水硫酸钠、氯化钠等。

总石油烃(TPH)的分析采用紫外分光光度法^[13],标准油采用0#柴油。

仪器:上海尤尼柯2802UV/VIS紫外分光光度计、磁力搅拌器、高压灭菌锅、气浴恒温振荡器、低速台式离心机、722型可见分光光度计、250 mL具塞锥形瓶。

1.2 供试材料

实验所用包气带介质为细砂和亚黏土,采自长春市伊通河畔,分类参考文献[11]。其各项指标参数见表1。所用0#柴油采自中国石油吉林分公司吉林省军区加油站。

表1 供试介质各项指标

介质	pH值	含水率/%	有机质/ g·kg ⁻¹	腐殖质/ g·kg ⁻¹
细砂	7.17	1.08	0.40	0
亚黏土	7.97	1.48	4.90	1.48

柴油饱和溶液的制备:向500 mL蒸馏水中投加过量0#柴油,在(35±1)℃的磁力搅拌器上充

分搅拌后,冷却至室温,静置,待油水分层后用分液漏斗分液待测,水质指标见表2。

表2 柴油饱和溶液各项指标

$\rho(\text{TPH})$ mg·L ⁻¹	pH值	COD_{cr} mg·L ⁻¹	BOD_5 mg·L ⁻¹
25.48 ± 1.32	7.05 ± 0.40	64.77 ± 4.25	4.79 ± 0.05

1.3 实验方法

吸附实验在250 mL具塞锥形瓶中进行,分别加入1 g介质和100 mL稀释不同倍数的柴油饱和溶液,振荡24 h后静置,取上清液离心分离20 min(离心频率为3 000 r·min⁻¹)后待测。

淋滤实验装置如图1所示,分为两个系列,每个系列为3个有机玻璃柱,填装介质分别为细砂和亚黏土。其中细砂柱内径为7.5 cm,高为1.0 m;亚黏土柱内径为5.0 cm,高为40 cm。反应柱填装参数见表3。各柱中介质上层和下层均填装2 cm的石英砂,分别起过滤和承托作用。为消除介质中土著微生物的影响,柱2、3、5和柱6中的细砂和亚黏土在填装之前均经过高压灭菌处理,并在淋滤液中添加1 000 mg·L⁻¹ HgCl₂抑制生物作用。柱3和柱6顶部用有机玻璃法兰密封。为防止阳光对柴油饱和溶液组分的影响,供水马氏瓶和各柱的外表面均用黑色塑料袋覆盖,取样瓶为棕色样品瓶。定期测定出水中COD_{cr}和TPH等指标。

通过柱1、2及柱4、5的对比可分析出柴油饱和溶液在两种介质中的生物降解作用;通过柱2、3及柱5、6的对比可分析出柴油饱和溶液在两种介质中的挥发作用;通过柱3、6可分析出柴油饱和溶液在两种介质中的机械拦截作用和吸附作用等。

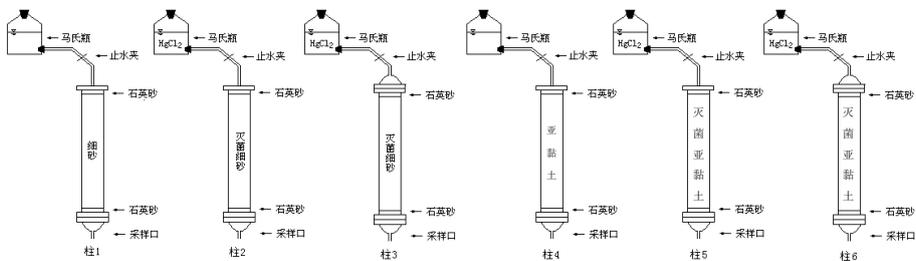


图1 淋滤柱实验系统装置示意图

表3 淋滤实验模拟柱填装参数

参数	填装介质	填装质量/kg	填装高度/cm	填装密度/(g·cm ⁻³)	填装介质是否灭菌	体系状态	淋滤液类型
柱1	细砂	5	80	1.415	否	开放	柴油饱和溶液
柱2	细砂	5	80	1.415	是	开放	柴油饱和溶液 + HgCl ₂
柱3	细砂	5	80	1.415	是	封闭	柴油饱和溶液 + HgCl ₂
柱4	亚黏土	0.5	25	1.019	否	开放	柴油饱和溶液
柱5	亚黏土	0.5	25	1.019	是	开放	柴油饱和溶液 + HgCl ₂
柱6	亚黏土	0.5	25	1.019	是	封闭	柴油饱和溶液 + HgCl ₂

注:运行方式均为自上而下淋滤。

2 结果与分析

2.1 吸附性能实验

柴油在土壤中的吸附作用存在两种主要机制,一是分配作用,即在水溶液中,柴油在土壤有机质中的分配作用,其实质是土壤有机质对柴油的溶解作用;二是吸附作用,即在非极性有机溶剂中,土壤矿物质对柴油的表面吸附作用或干土壤矿物质对柴油的表面吸附作用,前者属物理吸附,而后者属化学吸附. 吸附作用的大小主要取决于土壤矿物质的表面吸附位和柴油及其中组分的极性^[15].

经实验确定细砂和亚黏土对柴油饱和溶液的吸附平衡时间均为 24 h. 依据 Langmuir 型方程拟合计算介质对柴油饱和溶液的理论最大吸附量. Langmuir 型方程是用于描述 I 型等温线最普遍的模式. 该方程可完全从理论上推导,其等温式为

$$\frac{1}{G} = \frac{1}{G^0} + \frac{A}{G^0} \times \frac{1}{\rho}$$

式中: G 为介质颗粒物表面上的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; G^0 为单位表面上达到饱和时间的最大吸附量, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; A 为吸附平衡系数,其值是吸附量达到 $G^0/2$ 时溶液的平衡质量浓度; ρ 为平衡质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 以 $1/G$ 对 $1/\rho$ 作图可以得到一条直线^[16].

柴油污染物在不同类型土壤中的吸附行为存在很大差异,在相同的液相起始质量浓度下,亚黏土对柴油饱和溶液的吸附量大于细砂. 根据 Langmuir 方程拟合,亚黏土的理论最大吸附量达 $430 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,而细砂为 $234 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,如表 4 所示. 柴油在水-土壤体系中表现为弱吸附(被土壤矿物质)和高分配(在土壤有机质中)的吸附特征,且土壤有机质对柴油的分配作用占主导地位. 此时,柴油在土壤中的吸附量主要取决于土壤有机质含量,并随土壤有机质含量的升高而增大^[15]. 实验所用亚黏土的有机质含量高于细砂,故亚黏土比细砂对柴油的吸附能力强.

表 4 Langmuir 吸附等温方程

介质	Langmuir 方程	理论最大吸附量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	R^2
细砂	$Y = 1.592 X + 0.085$	234	0.999 2
亚黏土	$Y = 7.398 X + 0.046 5$	430	0.949 7

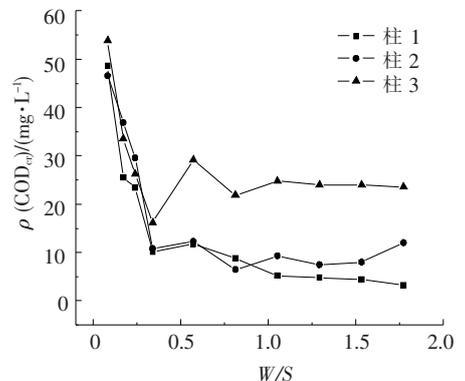
2.2 淋滤实验

通过研究各淋柱出水 COD_{cr} 和 TPH 的变化分析柴油饱和溶液在包气带介质中的自然衰减作用. 以下图中横坐标为 W/S (出水量与填装介质

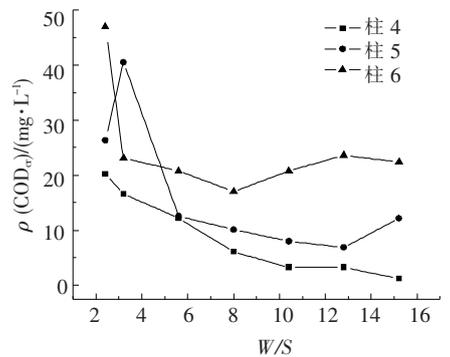
质量之比),其随着实验时间的延长、出水量的增加而不断增大,纵坐标为各指标的质量浓度.

2.2.1 各柱 COD_{cr} 的变化

图 2 为各模拟柱出水 COD_{cr} 变化曲线,可以看出,两系列模拟柱滤出液初始 COD_{cr} 质量浓度均较高,这是由于包气带介质中的有机质和腐殖质随淋滤液进入了滤出水,但是这种现象非常短暂,随后 COD_{cr} 质量浓度大幅下降,随后逐渐回升. 原因是此阶段介质阻止污染物迁移主要是吸附作用和机械拦截作用,随着介质吸附达到饱和, COD_{cr} 质量浓度不断增大,进入稳定期. 随着淋滤时间的延长,柱 1、4 的微生物逐渐适应环境,不断利用有机物进行新陈代谢,微生物的降解作用不断增强,故柱 1、4 出水 COD_{cr} 质量浓度在稳定一段时间之后呈下降趋势. 由于柱 2、5 添加了生物作用抑制剂,其出水 COD_{cr} 质量浓度达到最大值后基本处于稳定. 柱 3、6 不仅加入了生物作用抑制剂还控制了挥发作用的影响,相应的出水 COD_{cr} 质量浓度比同系列其他各柱质量浓度高,并一直处于稳定状态.



(a) 细砂



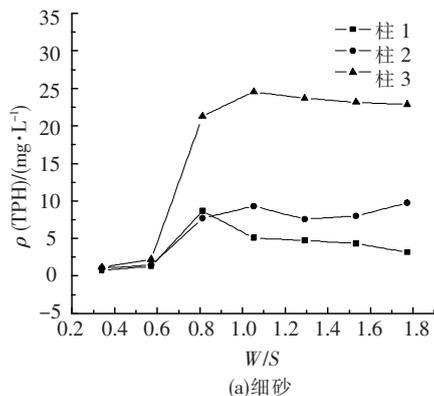
(b) 亚黏土

图 2 各模拟柱 COD_{cr} 的变化

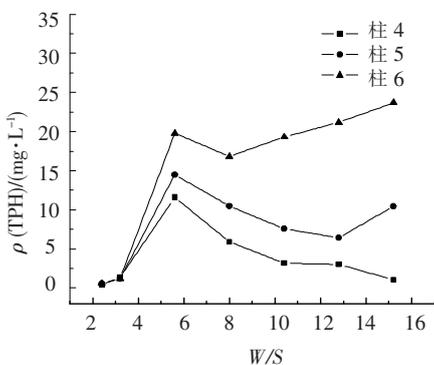
2.2.2 各柱 TPH 的变化

在各模拟柱淋滤初期,介质对 TPH 的吸附作用是控制有机污染物自然衰减的主要作用^[17]. 在 W/S 分别为 0.34 和 2.4 时才有 TPH 检出值,这与图 2 中实验初期各柱 COD_{cr} 质量浓度较高而后

降低相对应,说明 COD_{cr} 质量浓度的变化受介质性质的影响. 当吸附达到饱和时,图3中TPH的变化与图2中 COD_{cr} 质量浓度的变化趋势类似. 柱1、4中微生物的降解作用不断增强,出水TPH在稳定一段时间之后呈下降趋势. 柱2、5由于消除了生物作用的影响,其出水TPH达到最大值后基本处于稳定. 柱3、6同时控制了生物作用和挥发作用的影响,相应的出水TPH比同系列其他各柱质量浓度高,柱3中TPH始终处于稳定状态,柱6中TPH在达到稳定后略有上升.



(a) 细砂



(b) 亚黏土

图3 各模拟柱TPH的变化

3 讨论

3.1 TPH在包气带介质中的生物降解动力学

图3中TPH的变化规律证明生物降解作用在柴油污染物自然衰减过程中具有重要意义,故建立TPH的生物降解作用模型对于研究柴油污染物在包气带介质中的自然衰减规律具有重大意义.

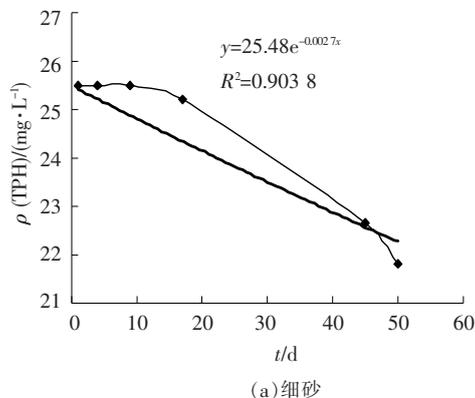
对有机化合物的衰减,最常用的包括指数衰减关系的方程表达式为

$$\rho = \rho_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

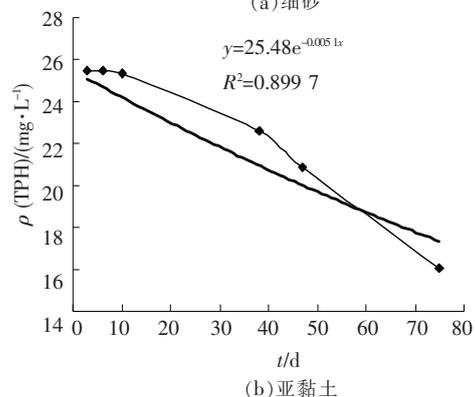
式中: ρ 为被生物降解化学物质的质量浓度; ρ_0 为初始质量浓度; λ 为化学物质的衰减系数,单位时间的倒数.一级衰减模式假设溶质的衰减系数和溶质的质量浓度成正比.一级反应速率通常用化学物质的半衰减周期表示^[9]:

$$t_{1/2} = 0.693/\lambda.$$

利用上述一级衰减动力学方程,根据柱1、2及柱3、4中TPH的质量浓度差得出生物降解作用下TPH的降低量,用柴油饱和溶液中原始TPH质量浓度减去由生物降解作用降低的TPH质量浓度即得出只发生生物降解作用时出水TPH的质量浓度(ρ 值).根据 ρ 值与时间 t 值求出柴油饱和溶液TPH在细砂和亚黏土中的生物降解动力学方程分别为: $\rho(\text{TPH}) = 25.48e^{-0.0027x}$ 和 $\rho(\text{TPH}) = 25.48e^{-0.0051x}$,半衰期分别为256.66和135.88 d,如图4.亚黏土的生物衰减系数大于细砂证明亚黏土中生物降解作用强于细砂.



(a) 细砂



(b) 亚黏土

图4 介质中生物作用降解的TPH变化

3.2 TPH在包气带介质中的挥发作用

石油污染物进入土壤后,熔点高,难挥发的大相对分子质量油类吸附到土壤中,而低相对分子质量油类以液相和气相存在,挥发性高并不断挥发溢出到大气中.根据柱2、3及柱5、6中TPH的质量浓度差可得出挥发作用对TPH的去除量.图5中点实线为实验实测值,黑实线为拟合方程模拟值.由图5可知,TPH在细砂和亚黏土中的生物降解动力学方程分别为: $\rho(\text{TPH}) = 25.48e^{-0.0221x}$ 和 $\rho(\text{TPH}) = 25.48e^{-0.0109x}$,半衰期分别为31.36和63.58 d,细砂的挥发系数大于亚黏土.有研究表明,土壤质地和土壤含水量会影响污染物在土壤中的挥发过程,黏质土类由于颗粒细小、比表面积大、大孔隙小且富含黏粒,吸附性

强,结果挥发速率低于砂质土壤中的挥发率^[17-18],故细砂中挥发作用强于亚黏土.

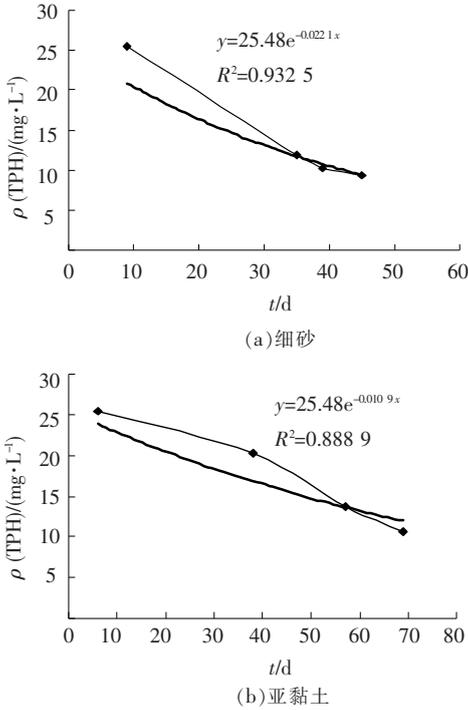


图 5 介质中挥发作用去除 TPH 变化

3.3 TPH 在包气带介质中的吸附和其他作用

柱 3、6 通过人为干扰消除了生物作用和挥发作用对柴油饱和溶液 TPH 的去除作用,故可分析出吸附作用和机械拦截等作用在自然衰减过程中所占的比例. 根据前期吸附实验可知,细砂和亚黏土对柴油饱和溶液的理论最大吸附量分别为 234 和 430 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,模拟柱内填装细砂和亚黏土的总质量分别为 5 和 0.5 kg,可计算出整个模拟柱对 TPH 的理论最大吸附量分别为 1 170 和 230 mg. 即使实验过程中细砂和亚黏土对柴油饱和溶液的吸附作用达到了理论最大吸附量,其值也均小于图 5 中其他作用的去除量. 一方面,从去除作用本身的原理来讲,在柴油饱和溶液淋滤过程中不仅有介质本身对污染物质的吸附作用,还有介质对于柴油饱和溶液中大分子物质的机械拦截等作用,故即使消除了生物作用和挥发作用的影响也不能单纯考虑吸附作用一种衰减机理.

综上所述,在淋滤初期,柴油饱和溶液中有机污染物的迁移主要受吸附作用的影响. 当吸附达到饱和后,随着微生物活性的增大,生物作用去除污染物的效率不断提高,整个实验过程中,挥发作用一直较大,是整个自然衰减过程对 TPH 去除贡献率最大的衰减作用. 结合表 5 可以看出,在细砂和亚黏土中挥发作用的去除量分别是生物作用去除量的 4.17 倍和 2.08 倍. 生物作用的去除率较

低和柴油饱和溶液本身可生化降解性较低有一定相关性.

表 5 介质对 TPH 自然衰减及各种作用的去除量 mg

介质	自然衰减总量	生物作用去除量	挥发作用去除量	其他作用去除量
细砂	2 019.59	158.31	660.15	1 201.13
亚黏土	1 703.65	207.24	431.79	1 064.62

3.4 不同包气带介质对柴油自然衰减的影响

从图 6、7 可以看出,亚黏土对有机污染物的阻滞作用比细砂对有机污染物的阻滞强,且有机污染物在亚黏土中的自然衰减效率比在细砂中的自然衰减效率高. 其主要原因有:1)亚黏土粒径远小于细砂,即与有机污染物的有效接触面积大于细砂,能有效提高其对有机污染物的吸附效果;2)亚黏土中的有机碳含量大于细砂,对有机污染物的吸附量更大,更利于微生物的生长和聚集;3)亚黏土的渗透系数比细砂低,故柴油饱和溶液在亚黏土中的迁移速度更慢,这有利于微生物的富集,可以增强微生物的降解效率^[19-20]. 这与生物降解动力学方程中计算得出的衰减系数相吻合.

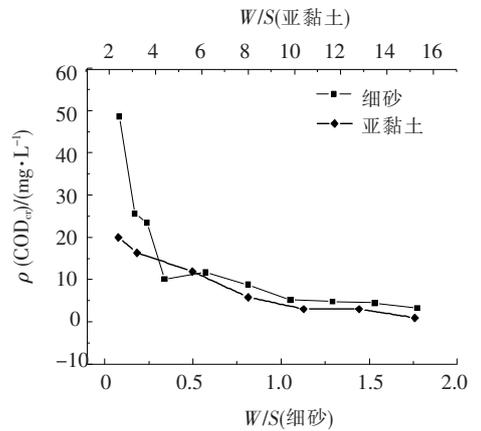


图 6 细砂和亚黏土中 COD_{cr} 的衰减曲线

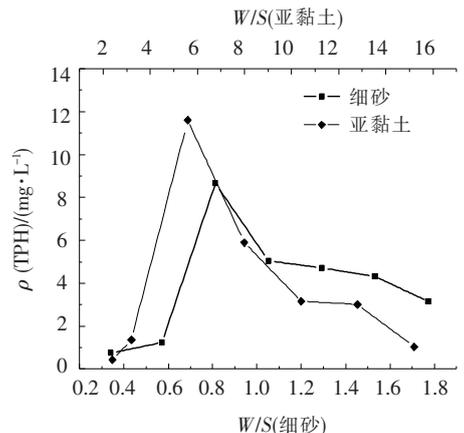


图 7 细砂和亚黏土中 TPH 的衰减曲线

4 结 论

1) 细砂和亚黏土对柴油饱和溶液的吸附平衡时间均为 24 h, 通过 Langmuir 吸附等温方程拟合得出细砂和亚黏土对柴油饱和溶液中 TPH 的理论最大吸附量为 234 和 430 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

2) 在柴油污染包气带的自然衰减过程中, 淋滤初期, 柴油饱和溶液中有有机污染物的迁移主要受吸附作用的影响. 当吸附达到饱和后, 微生物作用逐渐加强, 并在淋滤后期显现出明显的去除效率. 但是, 挥发作用效果更为显著, 在细砂和亚黏土中的去除量分别是生物作用去除量的 4.17 倍和 2.08 倍.

3) 柴油污染细砂的生物降解作用和挥发作用一级衰减动力学方程分别为 $\rho(\text{TPH}) = 25.48e^{-0.0027x}$ 和 $\rho(\text{TPH}) = 25.48e^{-0.0221x}$, 亚黏土中分别为 $\rho(\text{TPH}) = 25.48e^{-0.0051x}$ 和 $\rho(\text{TPH}) = 25.48e^{-0.0109x}$.

4) 柴油污染物在亚黏土中的自然衰减效率比在细砂中的自然衰减效率高.

参考文献:

- [1] KAO C M, CHIEM H Y, SURAMPALLI R Y, *et al.* Assessing of natural attenuation and intrinsic bioremediation rates at a petroleum-hydrocarbon spill site: laboratory and field studies[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2010, 136 (1): 54-67.
- [2] ABU G O, DIKE P O. A study of natural attenuation processes involved in a microcosm model of a crude oil-impacted wetland sediment in the Niger Delta[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99 (11): 4761-4767.
- [3] SERRANO A, GALLEGO M, GONZALEZ J L, *et al.* Natural attenuation of diesel aliphatic hydrocarbons in contaminated agricultural soil[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 151 (3): 494-502.
- [4] NEUHAUSER E F, RIPP J A, AZZOLINA N A, *et al.* Monitor natural attenuation of manufactured gas plant tar mono- and polycyclic aromatic hydrocarbons in groundwater: a 14-year field study[J]. *Ground Water Monitoring and Remediation*, 2009, 29 (3): 66-76.
- [5] 李东艳. 砂土中柴油迁移土柱实验与反硝化条件下苯生物降解微环境实验研究[D]. 北京:中国地质大学, 2000.
- [6] LEVINE A D, LIBELO E L, BUGNA G, *et al.* Biogeochemical assessment of natural attenuation of JP-4-contaminated ground water in the presence of fluorinated surfactants[J]. *The Science of the Total Environment*, 1997, 208 (3): 179-195.
- [7] BARKER G W, RATERMAN K T, FISHER J B, *et al.* A case study of the natural attenuation of gas condensate hydrocarbons in soil and groundwater[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 1996, 57/58 (1): 791-801.
- [8] COZZARELLI I M, BEKINS B A, BAEDECKER 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 (3/4): 369-385.
- [9] 张渤, 韩洁. 石油烃类污染物在地下水中自然衰减特性[J]. *重庆环境科学*, 2002, 24 (5): 35-37.
- [10] 王小丹, 王文科, 段磊, 等. 土壤中 LNAPL 的自然衰减实验研究[J]. *工程勘察*, 2008(12): 17-20.
- [11] 赵勇胜, 王冰, 屈智慧, 等. 柴油污染包气带砂层中的自然衰减作用[J]. *吉林大学学报:地球科学版*, 2010, 40 (2): 389-393.
- [12] 宁丽, 曾溅辉, 陈广. 柴油在土壤中迁移的试验模拟研究[J]. *安全与环境学报*, 2008, 8 (3): 1-6.
- [13] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京:中国环境科学出版社, 2002: 489-497.
- [14] 国家基本建设委员会冶金工业部. 供水水文地质勘察规范[M]. 北京:中国建筑工业出版社, 1979: 66.
- [15] 张景环. 北京地区土壤对柴油的吸附作用研究[D]. 北京:中国石油大学, 2006: 4.
- [16] 戴树桂. 环境化学[M]. 北京:高等教育出版社, 1997: 150-155.
- [17] WANG B, ZHAO Y S, QU Z H. Natural attenuation of diesel pollution in sand layer of vadose zone[J]. *Advanced Materials Research, Materials Science and Engineering*, 2011, 179/180: 174-178.
- [18] QU Z H, ZHAO Y S, JIAO L N, *et al.* Natural attenuation of diesel fuels contaminated medium sand with different water content in vadose zone[J]. *Advanced Materials Research, Materials Science and Engineering*, 2011, 179/180: 619-624.
- [19] KEDZIOREK A L, BOURQ M A M, HAESELER A C M, *et al.* A novel experimental procedure to investigate the biodegradation of NAPL under unsaturated conditions[J]. *Journal of Hydrology*, 2009, 370 (1/4): 1-8.
- [20] STELZER N, BUNING C, PFEIFER F, *et al.* In situ microcosms to evaluate natural attenuation potentials in contaminated aquifers[J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37 (10): 1394-1410.

(编辑 刘 彤)