

DOI: 10.11779/CJGE2015S2023

# 微纳米气泡技术应用于污染地下水原位修复研究

李恒震<sup>1\*</sup>, 胡黎明<sup>2, 3</sup>, 辛鸿博<sup>1</sup>

(1. 中冶建筑研究总院有限公司岩土工程研究所, 北京 100088; 2. 清华大学土木水利学院, 北京 100084;

3. 水沙科学与水利水电工程国家重点实验室, 北京 100084)

**摘要:** 地下水污染问题日益严峻, 修复工作势在必行。对污染地下水修复技术的研究具有重大的理论和实际意义。本文在综述有机污染地下水原位修复技术以及微纳米气泡技术的基础上, 提出将微纳米气泡应用于地下水原位修复。提出微纳米气泡强化修复技术的现场应用方案, 利用微纳米气泡的高效气体传质以及存在时间长的特性提高微生物的活性, 实现污染物去除。数值模拟结果表明, 微纳米气泡可以大范围提高地下水中的溶解氧, 提高好氧微生物的活性, 有效修复地下水体。研究表明, 微纳米气泡强化修复技术节能高效、环境友好, 在有机污染地下水修复中具有极大的应用潜力。

**关键词:** 污染地下水; 原位修复; 微纳米气泡; 现场方案; 数值模型

中图分类号: TU43

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2015)S2-0115-06

**作者简介:** 李恒震(1987-), 男, 博士, 主要从事环境岩土工程方向的研究。E-mail: lihengzhen@tsinghua.org.cn。

## Application of micro-nano bubble technology in remediation of polluted groundwater

LI Heng-zhen<sup>1</sup>, HU Li-ming<sup>2, 3</sup>, XIN Hong-bo<sup>1</sup>

(1. Central Research Institute of Building and Construction, MCC, Beijing 100088, China; 2. School of Civil Engineering, Tsinghua

University, Beijing 100084, China; 3. State Key Laboratory of Hydrosience and Engineering, Beijing 100084, China)

**Abstract:** The groundwater pollution by organic contaminants is becoming more and more severe, making groundwater remediation be imperative. The researches on the remediation technology are of theoretical and practical importance. Based on the review of in-situ groundwater remediation technology for organic contaminants and micro-nano bubble MNBs technology, MNB technology is proposed for groundwater remediation. The scheme using MNB for in-situ groundwater remediation is introduced. The contaminants can be removed by biodegradation enhanced by MNB. The numerical simulation results of in-situ application show a great enhancement on dissolved oxygen and a significant influence zone for contaminant removal. The MNB technology is effective, energy-efficient and environment-friendly to clean up contaminants, which has great potential in groundwater remediation.

**Key words:** groundwater pollution; in-situ remediation; micro-nano bubble; field scheme; numerical model

## 1 地下水原位修复技术研究

### 1.1 地下水污染现状

地下水是重要的供水水源。在中国地表水严重污染条件下, 地下水资源对于经济和社会发展具有极其重要的作用。目前中国地下水质量恶化趋势加剧, 中国90%以上城市的地下水遭受污染, 形势十分严峻。

地下水污染源复杂, 污染物种类多。有机污染作为影响地下水环境的主要污染物已成为国际关注的热点<sup>[1]</sup>。

地下水中的主要有机污染物包括石油烃类及有机氯化物等。在人类工业化和城市化进程中, 石油开采、运输、加工、贮存过程中的泄漏、各种有机废水的排

放、地下输油管道的破裂、煤气管道泄漏、农药的使用、居民生活污水的下渗、地下储油箱的突发事故、垃圾填埋地的渗滤等都导致地下水遭受有机污染。据美国环境保护署报道, 美国大约有587000个地下储存罐用来储存石油以及危险性物质, 其中有80%已发生不同程度的泄露现象, 仅在2012年用于修复的费用即达30亿美元左右<sup>[2]</sup>。2008年中国报告的就有40多万个地下储油罐存在泄漏现象<sup>[3]</sup>, 修复工作还未开展,

**基金项目:** 国家重点基础研究发展计划(“973”计划)项目(2012CB719804); 清华大学水沙科学与水利水电工程国家重点实验室自主研究课题(SKJHSE-2012-KY-01, 2013-D-01)

**收稿日期:** 2015-03-26

储油设施腐蚀示意图见图 1。



图 1 储油设施腐蚀示意图

Fig. 1 Scheme for petroleum leakage

污染地下水环境恢复是实现中国国民经济和社会可持续发展的重要途径之一，对地下水的修复工作势在必行。

## 1.2 地下水污染修复技术简介

地下水污染修复技术分为原位修复和异位修复<sup>[4]</sup>。其中原位修复技术成本较低、对环境干扰较小，得到广泛应用。目前广泛使用的针对有机污染场地的原位修复技术主要包括自然衰减法、强化生物修复法和地下水曝气法<sup>[5]</sup>。

自然衰减法 (Monitored Natural Attenuation, 简称 MNA) 是指利用自然存在的物理、化学和生物过程，降低地下水中污染物的浓度或移动特性<sup>[5]</sup>。自然衰减包括微生物降解、稀释、分散作用、挥发、吸附或吸收、水解和化学转换等过程。自然衰减法能有效地处理挥发性和半挥发性石油烃、卤代有机物污染的地下水，是针对地下水污染程度较轻情况常用的原位修复技术<sup>[5]</sup>。有效的自然衰减可替代强化恢复技术，节约修复成本。自然衰减法将污染物最终转化为无害的副产物，同时对于环境不存在二次污染，成本低廉。但在采用自然衰减修复污染地下水时，需要经历较长时间才能达到修复目的。场地自然降解能力强烈依赖环境条件，由于供氧条件较差，存在的电子受体往往无法满足微生物降解反应的需要量，好氧微生物降解作用受到抑制，修复效率很低。

强化生物修复 (Enhanced Bio-Remediation, 简称 EBR) 是新近发展起来的一项清洁环境的低投资、高效益，便于应用、发展潜力巨大的修复技术，它利用特定生物 (特别是微生物) 对地下水中污染物的吸收、转化或降解，达到减缓或最终消除地下水污染的目的，或者为微生物生长和降解作用改善环境条件，提供足量的电子受体、营养盐类，提高微生物的代谢作用和降解活性水平，以促进对污染物的降解速度。强化生物法能够直接针对主要污染区进行修复，除了能够修复溶解于地下水中的污染物之外，对于吸附在土壤颗粒间隙的污染物均能降解去除，同时修复成本相对较低，对环境的影响或其他风险较小<sup>[5]</sup>。抽水处理法 (Pump and Treat, 简称 P&T) 是传统地下水修复技术，

通过抽水井直接将受污染的地下水抽出进行处理<sup>[5]</sup>。EBR 通常与 P&T 相结合，通过地下水的运动来输送营养盐类，促进微生物活动<sup>[6]</sup>。目前 EBR 的主要瓶颈是如何高效输送溶解氧，为微生物作用创造良好的环境条件。因此，供氧效果好、持续时间长、影响范围大的溶解氧输送技术成为 EBR 的关键技术和发展方向。

地下水曝气 (Air Sparging, 简称 AS) 是处理地下水中可挥发有机污染物的一种非常有效的方法<sup>[7-10]</sup>。地下水曝气法常联合土壤气抽提 (Soil Vapor Extraction, 简称 SVE) 的方法一起使用。地下水曝气法的原理为：将洁净的空气以一定气压力注入受污染的地下水饱和区，由于气压力梯度、地下水浮力和毛细压力的作用，气体将向上运动。在此过程中，气体与地下水中的污染物接触，促进污染物的挥发。挥发性污染物随同气体一同溢出地表，使用 SVE 系统回收处理，从而达到去除地下水污染物的目的<sup>[9, 11]</sup>。同时，由于曝气带来的氧气浓度增加，促进了好氧微生物的生物降解作用，加快了污染物的去除<sup>[5, 12]</sup>。其示意图如图 2 所示。

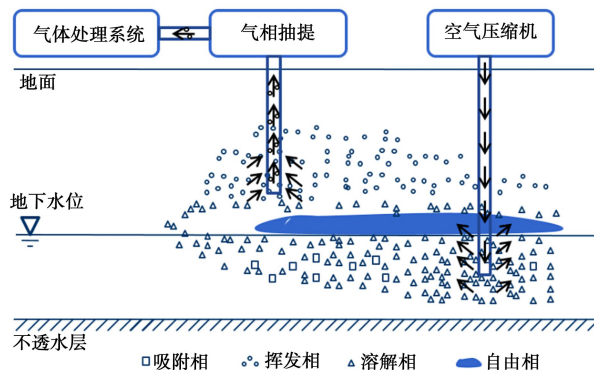


图 2 地下水曝气法修复技术示意图

Fig. 2 Scheme for air sparging technology

地下水曝气法适合于挥发性石油类污染物的重度污染场地，成本低、见效快，不需要考虑去除、处理、储存或者排放地下水。地下水曝气法作为有机污染地下水原位修复的主要手段，已经应用于多个污染场地的原位修复。

## 2 微纳米气泡技术简介

地下水曝气法产生的气泡粒径在毫米级，上升速度快，存在时间短，传质效果差<sup>[13]</sup>。微纳米气泡技术是近年来取得突破性进展的新技术。微纳米气泡粒径小，上升速度慢，存在时间长，传质效果好，在各个领域的应用引起人们广泛关注<sup>[14-22]</sup>。

微纳米气泡是指气泡发生时，直径为 200~60 μm

的气泡。在水体中, 毫米级气泡将迅速上升, 并在水表面处破裂。微米气泡则在上升过程中不断缩小, 最终溶解于水中。微米气泡的上升速度很慢, 如  $10\ \mu\text{m}$  的气泡上升速度为  $0.1\ \text{mm/s}$ , 在水体中上升  $1\ \text{m}$  需要  $3\ \text{h}$ , 因此在水体中的停留时间较长<sup>[23]</sup>。纳米气泡在水中做布朗运动, 有报告称其在水中可存留数月<sup>[23]</sup>。在水体处理领域, 微纳米气泡技术已得到了一定的研究和应用。由于微纳米气泡具有很强的滞留性, 同时内压较大, 其高溶解能力可为水体提供高含量的溶解氧。该技术应用于处理湖泊污染水体, 降低了湖泊中的有机污染物; 同时, 抑制了湖底厌氧菌的有机质分解过程, 减少水体氮、磷营养盐的含量, 抑制藻类的生长。微纳米气泡气液界面带负电荷, 可以与特定的污染物相互作用。此外, 微纳米气泡破裂时产生的自由基和振动波也可促进污染物的去除, 目前已有分解有机酚的报导<sup>[24]</sup>。

微纳米气泡供氧效果好、持续时间长、影响范围大, 可以弥补常规原位修复技术的局限性, 在地下水原位修复中有巨大的应用潜力。20 世纪 90 年代, Michelsen 等<sup>[25]</sup>将表面覆盖界面活性剂的胶态气泡应用于有机污染地下水的修复,  $24\ \text{h}$  内降解污染物达 60%。胶态气泡是在水体中加入界面活性剂, 利用旋转切割法产生, 其直径为  $10\sim 120\ \mu\text{m}$ 。研究指出胶态气泡除了具有一般界面活性剂的性质以外, 还具有很高的比表面积和溶氧量。Michelsen 等<sup>[14, 26]</sup>研究指出, 粘土层可以吸附胶态气泡, 提高气泡的停留时间, 从而增强气泡的溶氧传质效果。Jenkins 等<sup>[27]</sup>研究指出, 氧气胶态微米气泡大大促进了土体中微生物的活动。Kerfoot<sup>[28]</sup>首次使用臭氧微米气泡修复场地的甲基叔丁基醚(MTBE)污染。Kerfoot(2003)使用臭氧微纳米气泡并在表面覆盖  $\text{H}_2\text{O}_2$  去除场地的柴油泄漏<sup>[29]</sup>。Kenichi 等研究指出微纳米气泡能较好的将残留在土粒中的石油组分剥离, 同时也能提高地下水溶氧浓度, 促进好氧分解<sup>[30]</sup>。Choi 等使用皂苷产生微米氧气泡, 并携带微生物用以降解砂土中的污染物,  $8\ \text{d}$  后降解污染物达 34.4%<sup>[31]</sup>。目前为止, 微纳米气泡在污染地下水修复领域的应用还非常少, 研究也仅局限于现象观察, 对于修复效果及修复机理还需要进行深入分析。

### 3 微纳米气泡强化修复技术现场应用

#### 3.1 现场方案设计

胡黎明、李恒震和宋德君联合提出了微纳米气泡强化修复技术的现场应用方案<sup>[32-33]</sup>。在污染地下水区域的上游位置设置注水井, 向其中通入微纳米气泡水;

微纳米气泡水随地下水流动运移至污染区域, 分解污染物或为微生物补充电子受体/供体(空气、氧气、臭氧、氢气等), 促进有机污染物的降解去除。同时设置抽水井在污染区域下游抽水, 形成地下水流动场, 一方面防止污染物的扩散, 另一方面将抽取的污染地下水在地表用物理、化学或生物的方法进行处理; 通过监测井对去除有机污染物过程中各参数进行实时监测和分析, 调节微纳米气泡的发生时间和曝气量, 以及地下水流动场特征。

#### 3.2 数值模型介绍

微纳米气泡在多孔介质中的运移可以采用胶体运移控制方程描述, 综合考虑地下水运动、微纳米气泡运移、氧气溶解传质和微生物降解过程, 可以发展反映微纳米气泡原位修复过程的数值模型<sup>[34]</sup>。为研究现场应用中微纳米气泡对于地下水污染物的去除效果, 通过数值模拟对现场应用方案进行分析。根据以上现场方案设计, 简化为如图 3 所示的二维模型。

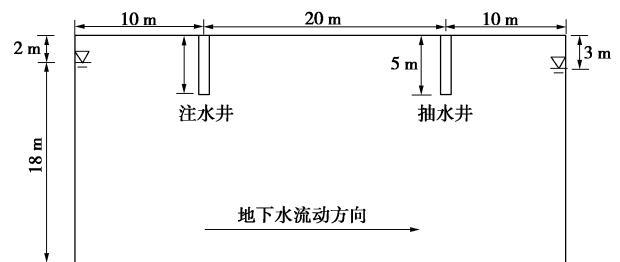


图 3 现场方案数值模型

Fig. 3 Numerical model of in-situ case study

计算区域为长  $40\ \text{m}$ , 深  $20\ \text{m}$  的场地范围, 地下水流动方向如图 3 所示。在地下水上游方向, 地下水位距离地面  $2\ \text{m}$ ; 在地下水下游方向, 地下水位距离地面  $3\ \text{m}$ 。注水井及抽水井的位置如图 3 所示。注水井及抽水井直径均为  $20\ \text{cm}$ 。通过注水井注入空气微纳米气泡水, 溶氧值为  $12\ \text{mg/L}$ , 注入流量为  $6\ \text{L/h/m}$ 。抽水井的抽水流量同样为  $6\ \text{L/h/m}$ 。

场地的土性为砂土, 渗透系数为  $2.5\times 10^{-3}\ \text{cm/s}$ 。初始地下水溶氧浓度及微纳米气泡浓度均为  $0\ \text{mg/L}$ 。地下水中的污染物浓度为  $10\ \text{mg/L}$ , 为简化计算, 认为污染物以稳定的吸附相存在。污染物的去除通过微生物降解实现。

边界条件如下: 对于地下水, 上游边界及下游边界为压力边界, 注水井与抽水井处为流量边界 ( $6\ \text{L/h/m}$ ), 其余均为零通量边界; 对于微纳米气泡, 注水井处为通量边界 ( $18\ \text{mg/h/m}$ ), 抽水井与下游位置处浓度梯度为零, 其余边界均为零通量边界; 对于溶解氧, 注水井处为通量边界 ( $54\ \text{mg/h/m}$ ), 抽水井与下游位置处浓度梯度为零, 其余边界均为零通量边界。

使用 Monod 方程<sup>[35]</sup>描述污染物的降解, 污染物浓度  $C_w$  随时间的变化为

$$\frac{dC_w}{dt} = \nu \frac{C_{O_2}}{C_{O_2} + K_{s,O_2}} \frac{C_w}{C_w + K_{s,w}}, \quad (1)$$

式中,  $C_{O_2}$  为溶氧浓度 ( $ML^{-3}$ ),  $\nu$  为污染物的最大降解速率 ( $ML^{-3}T^{-1}$ ),  $K_{s,O_2}$  为溶氧的半饱和系数 ( $ML^{-3}$ ),  $K_{s,w}$  为污染物的半饱和系数 ( $ML^{-3}$ ).

微生物在降解污染物的同时, 需要消耗溶解氧. 以微生物分解苯为例, 根据文献研究<sup>[35]</sup>, 微生物分解 1 mol 苯消耗 2.5 mol 氧气, 因此溶氧浓度随时间的变化为

$$\frac{dC_{O_2}}{dt} = 1.03 \frac{dC_w}{dt}. \quad (2)$$

将微纳米气泡在多孔介质中的运动视为胶体运移<sup>[34]</sup>, 忽略微纳米气泡的扩散作用, 考虑机械弥散以及吸附作用, 认为微纳米气泡存在吸附峰值, 在达到吸附峰值前, 单位质量土体吸附的气泡浓度与孔隙水中的气泡浓度呈近似线性关系. 使用溶解氧的超饱和和部分值来表征微纳米气泡的浓度.

数值模型参数取值如表 1 所示<sup>[35]</sup>, 其中砂土及微纳米气泡的性质参数由室内试验确定.

表 1 参数取值

Table 1 Values of parameters

参数名称	取值	单位
砂土固有渗透系数 $k$	$2.48 \times 10^{-12}$	$m^2$
孔隙率 $\theta_s$	0.32	1
运动粘滞系数 $\mu$	0.001	Pa·s
VG 参数 $\alpha$	1.91	$m^{-1}$
VG 参数 $n$	2.13	1
进气压力	2.3	kPa
横向机械弥散率 $\alpha_T$	0.1	m
纵向机械弥散率 $\alpha_L$	1	m
土干密度 $\rho_b$	1600	$kg \cdot m^{-3}$
微纳米气泡亨利吸附模式分布系数 $k_p$	$6 \times 10^{-4}$	$m^3 \cdot kg^{-1}$
微纳米气泡吸附最大浓度 $C_{pmax}$	0.74	$mg \cdot kg^{-1}$
微纳米气泡消失速率 $R_v$	$4.2 \times 10^{-9}$	$kg \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$
污染物的最大降解速率 $\nu$	$-10^{-4}$	$mg \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$
溶氧的半饱和系数 $K_{s,O_2}$	0.5	$mg \cdot L^{-1}$
污染物的半饱和系数 $K_{s,w}$	5	$mg \cdot L^{-1}$

3.3 污染物去除效果分析

通过注水井和抽水井形成人工地下水流场. 地下水流场分布如图 4 所示.

图 4 中蓝色线为地下水位线. 由于注水和抽水, 在注水井附近水位较高, 抽水井附近水位较低. 注水

井的水头为 3.2 m, 抽水井的水头为 1.8 m. 以 6 L/h/m 的注入及抽出流量, 人工流场的影响范围最深可达地下水位下 10 m 处. 该影响范围与注水抽水流量、井群间距、地下水流速等密切相关. 在实际工程中, 可以根据污染物的实际存在范围确定人工流场的影响范围, 使影响范围覆盖污染范围, 并防止污染物的扩散.

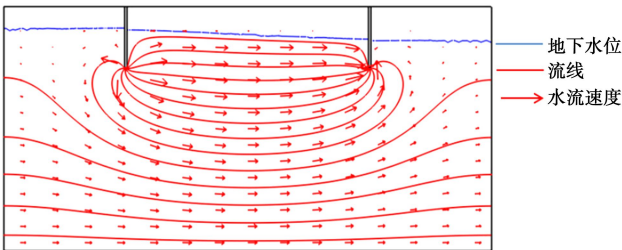


图 4 地下水流场分布

Fig. 4 Groundwater flow

随着微纳米气泡水的注入, 地下水中的溶解氧将不断提高. 不同时刻溶解氧的浓度分布如图 5 所示.

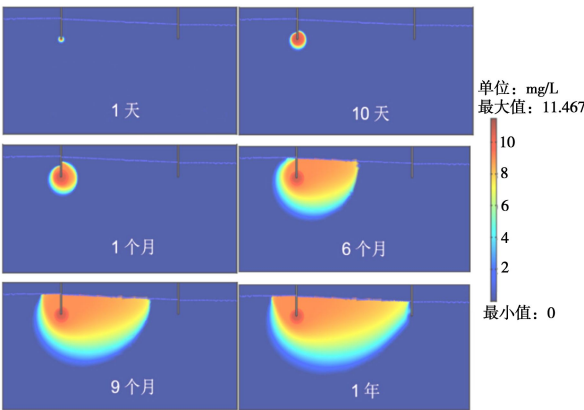


图 5 不同时刻溶解氧浓度分布图

Fig. 5 Dissolved oxygen concentration at different time

从图 5 中可以看出, 随着时间的推移, 地下水中的溶解氧不断升高, 注水井附近溶解氧较高, 可达 11.5 mg/L. 大片区域的溶解氧都有显著提升, 1 a 后, 注水井及抽水井之间的区域基本达到饱和溶氧值, 影响深度约为地下水位下 5 m. 需要说明的是, 该模型考虑了微生物对于溶解氧的消耗. 计算表明在溶解氧消耗的情况下, 地下水溶解氧尚有显著的提高.

微纳米气泡对于地下水溶解氧有明显的提高作用, 可以大大增强好氧微生物活性, 降解污染物. 污染物浓度分布如图 6 所示. 可以看出, 污染物从注水井附近到抽水井附近依次被去除, 1 a 后污染物去除范围已达约 25 m×12 m. 而随着微纳米气泡水的不断注入, 整个污染地下水的溶解氧将不断增加, 污染物的去除范围也将不断扩大. 因此, 微纳米气泡强化修复技术可在较大范围内去除地下水中有有机污染物.



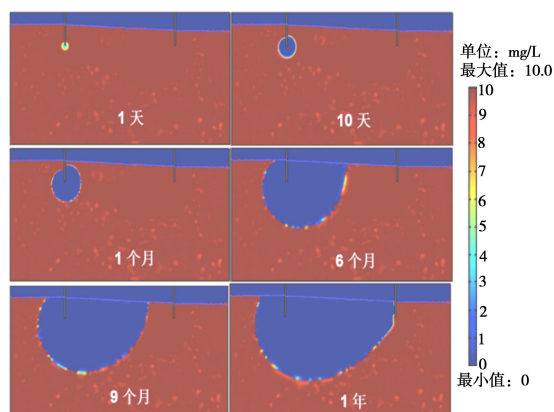


图 6 不同时刻污染物浓度分布图

Fig. 6 Contaminant concentration at different time

## 4 结 语

本文综述了地下水修复技术,对微纳米气泡技术进行了初步介绍。提出微纳米气泡强化修复技术的现场应用方案。在污染地下水区域的上游位置设置注水井,向其中通入微纳米气泡水;微纳米气泡水随地下水流动运移至污染区域,分解污染物或为微生物补充电子受体/供体(空气、氧气、臭氧、氢气等),促进有机污染物的降解去除。同时设置抽水井在污染区域下游抽水,形成地下水流场;通过监测井对去除有机污染物过程中各参数进行实时监测和分析,调节微纳米气泡的发生时间和曝气量,以及地下水流场特征。

根据微纳米气泡技术的现场应用方案,对微纳米气泡的强化修复效果进行数值模拟。数值模拟结果表明,微纳米气泡可以大范围的增加地下水中的溶解氧,增强好氧微生物活性,促进地下水中污染物的生物降解,显著提高有机污染地下水原位修复效果。

## 参考文献:

- [1] 武晓峰. 轻质非水相流体在非饱和区和饱和区运移规律研究[D]. 北京: 清华大学, 1996. (WU Xiao-feng. Study on non-aqueous phase liquids transport within and below the unsaturated zone[D]. Beijing: Tsinghua University, 1996. (in Chinese))
- [2] USEPA. How to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites[EB/OL]. 2014-04-03. <http://www.epa.gov/oust/pubs/tums.htm>.
- [3] 李洪, 李鑫钢, 黄国强, 等. 地下储油罐污染环境的工程修复技术[J]. 土壤, 2008, 40(1): 21 - 26. (LI Hong, LI Xin-gang, HUANG Guo-qiang, et al. Engineering techniques for remediation of polluted environment around underground storage tanks[J]. Soils, 2008, 40(1): 21 - 26. (in Chinese))
- [4] 吴照群. 非水相流体在土体中运移的数值模拟[D]. 北京:

清华大学, 2008. (WU Zhao-qun. Numerical modeling of NAPLs transport in soils[D]. Beijing: Tsinghua University, 2008. (in Chinese))

- [5] SHARMA H D, REDDY K R. Geoenvironmental engineering: site remediation, waste containment, and emerging waste management technologies[M]. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- [6] RANALD M A. Bioremediation of petroleum biodegradation[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 1995, 35(1/2/3): 317 - 327.
- [7] ARDITO C P, BILLINGS J F. Alternative remediation strategies: the subsurface volatilization and ventilation system[C]// Proceedings of the Proc Petroleum Hydrocarbons Organ Chem Groundwater. Prevention, 1990.
- [8] MARLEY M C, HAZEBROUCK D J, WALSH M T. The application of in situ air sparging as an innovative soils and ground water remediation technology[J]. Groundwater Monitoring & Remediation, 1992, 12(2): 137 - 145.
- [9] REDDY K R, KOSGI S, ZHOU J N. A review of in-situ air sparging for the remediation of voc-contaminated saturated soils and groundwater[J]. Hazard Waste Hazard Mater, 1995, 12(2): 97 - 118.
- [10] REDDY K R, ADAMS J A. System effects on benzene removal from saturated soils and ground water using air sparging[J]. Journal of Environmental Engineering, 1998, 124(3): 288 - 299.
- [11] JOHNSON R L, JOHNSON P, MCWHORTER D, et al. An overview of in situ air sparging[J]. Ground Water Monitoring & Remediation, 1993, 13(4): 127 - 135.
- [12] 李恒震, 胡黎明, 王建, 等. 地下水曝气修复过程的三维数值模拟[J]. 环境科学, 2012, 33(5): 1532 - 1539. (LI Heng-zhen, HU Li-ming, WANG Jian, et al. 3D numerical simulation of air sparging remediation process[J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2012, 33(5): 1532 - 1539. (in Chinese))
- [13] LI H, HU L, SONG D, et al. Subsurface transport behavior of micro-nano bubbles and potential applications for groundwater remediation[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2013, 11(1): 473 - 486.
- [14] MICHELSEN D L, LOTFI M. Oxygen microbubble injection for in situ bioremediation: possible field scenario[M]// Innovative Hazardous Waste Treatment Technology Series. Technomic: Lancaster P A, 1991: 131 - 142.

- [15] TSUGE H. The latest technology on microbubbles and nanobubbles[M]. Tokyo: CMC Publishing Co, Ltd, 2007.
- [16] TSUGE H. The latest technology on microbubbles and nanobubbles II[M]. Tokyo: CMC Publishing Co, Ltd, 2010.
- [17] KALUMUCK K M, CHAHINE G L. The use of cavitating jets to oxidize organic compounds in water[J]. Journal of Fluids Engineering, 2000, **122**(3): 465 - 470.
- [18] CUI Z, CHANG S, FANE A. The use of gas bubbling to enhance membrane processes[J]. Journal of Membrane Science, 2003, **221**(1/2): 1 - 35.
- [19] WU Z, ZHANG X, LI G, et al. Nanobubbles influence on BSA adsorption on mica surface[J]. Surface and Interface Analysis, 2006, **38**(6): 990 - 995.
- [20] LIU G, WU Z, CRAIG V S J. Cleaning of protein-coated surfaces using nanobubbles: an investigation using a quartz crystal microbalance[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, **112**(43): 16748 - 16753.
- [21] WU Z, CHEN H, DONG Y, et al. Cleaning using nanobubbles: defouling by electrochemical generation of bubbles[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, **328**(1): 10 - 14.
- [22] LI H, HU L, XIA Z. Impact of groundwater salinity on bioremediation enhanced by micro-nano bubbles[J]. Materials, 2013, **6**(9): 3676 - 3687.
- [23] TAKAHASHI M. Base and technological application of micro-bubble and nano-bubble[J]. Materials Integration, 2009, **22**(5): 2 - 19.
- [24] LI P, TAKAHASHI M, CHIBA K. Degradation of phenol by the collapse of microbubbles[J]. Chemosphere, 2009, **75**(10): 1371 - 1375.
- [25] MICHELSEN D, WALLIS D, SEBBA F. In-situ biological oxidation of hazardous organics[J]. Environmental Progress, 1984, **3**(2): 103 - 107.
- [26] MICHELSEN D L, LOTFI M, VELANDER W H, et al. Oxygen mass transfer to flowing ground water using oxygen microbubbles[C]// Proceedings of the 2nd International Symposium on Gas Transfer at Water Surfaces. Minneapolis, 1991: 765 - 777.
- [27] JENKINS K B, MICHELSEN D L, NOVAK J T. Application of oxygen microbubbles for in situ biodegradation of p-xylene-contaminated groundwater in a soil column[J]. Biotechnology Progress, 1993, **9**(4): 394 - 400.
- [28] KERFOOT W B. Ozone microbubble sparging to remediate MTBE[J]. Soil and Sediment Contamination, 2002, **11**(3): 449.
- [29] KERFOOT W B. Nanno to microbubble peroxide-encapsulated ozone remediation of a fuel oil spill[J]. Soil and Sediment Contamination, 2003, **12**(5): 760.
- [30] KENICHI M, SHIGEO H, SATOSHI K. The effects of small-bubble injection for contaminated soil by petroleum hydrocarbons[J]. Symposium on the Prevention of Groundwater Pollution and Soil, 2007, **13**(22): 363 - 367.
- [31] CHOI Y J, KIM Y J, NAM K. Enhancement of aerobic biodegradation in an oxygen-limiting environment using a saponin-based microbubble suspension[J]. Environmental Pollution, 2009, **157**(8): 2197 - 2202.
- [32] 宋德君. 清华大学. 用微纳米气泡对污染地下水强化原位修复的方法及系统: 中国, 2012100413556[P]. 2012-07-18. (TSINGHUA University, SONG De-jun. Method and system using micro/nano bubbles for enhanced in situ remediation of polluted groundwater: China, 2012100413556[P]. 2012-07-18. (in Chinese))
- [33] 宋德君. 清华大学. 用微纳米气泡对地下水原位修复的方法及系统: 中国, 2013100201025[P]. 2013-06-12. (TSINGHUA University, SONG De-jun. Method and system using micro/nano bubbles for in situ remediation of groundwater: China, 2013100201025[P]. 2013-06-12. (in Chinese))
- [34] WAN J, VEERAPANENI S, GADELLE F, et al. Generation of stable microbubbles and their transport through porous media[J]. Water Resour Res, 2001, **37**(5): 1173 - 1182.
- [35] WIEDEMEIER T H. Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface[M]. New Jersey: John Wiley & Sons, 1999.

(本文责编 胡海霞)