

DOI:10.3880/j.issn.1004-6933.2017.03.010

正己烷萃取-气相色谱法测定地下水中5种挥发性氯代烃的方法优化

徐珂珂^{1,2}, 宋昕¹, 程莹莹¹, 王晴¹

(1. 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室, 江苏 南京 210008; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:通过优化传统液-液萃取方法及气相色谱检测条件,建立了一种同时测定地下水中四氯乙烯、三氯乙烯、四氯化碳、三氯甲烷及1,2-二氯乙烷5种混合挥发性氯代烃的方法。结果表明:在萃取剂正己烷与待测样品体积比为5:1的情况下,涡旋3min后各污染物质一次萃取率最高;在该最优条件下进行方法优化,表明四氯乙烯、三氯乙烯、四氯化碳、三氯甲烷及1,2-二氯乙烷的检出限分别为2.6、3.0、2.5、3.8、35.9 $\mu\text{g/L}$,空白加标回收率为97.3%~114.6%,低浓度与高浓度样品加标回收率分别为90.8%~113.3%、107.4%~114.5%。该优化方法缩短了传统液-液萃取方法的萃取时间,提高了污染物的一次回收率,对取自于代表场地的地下水样品中5种挥发性氯代烃浓度检测结果与吹扫-捕集气相色谱法检测结果基本一致。

关键词:正己烷;萃取优化;气相色谱;挥发性氯代烃

中图分类号:X832

文献标志码:A

文章编号:1004-6933(2017)03-0047-05

Optimization of method for simultaneous determination of five types of volatile chlorinated hydrocarbons in groundwater by hexane extraction-gas chromatography

XU Keke^{1,2}, SONG Xin¹, CHENG Yingying¹, WANG Qing¹

(1. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China;

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

Abstract: This study optimized the traditional liquid-liquid extraction method and the detection conditions of the hexane extraction-gas chromatography (HE-GC) method, and developed a method for simultaneously determining five types of volatile chlorinated hydrocarbons (VCHs), including tetrachloroethylene, trichloroethylene, carbon tetrachloride, chloroform, and 1,2-dichloroethane in groundwater. The results show that the highest extraction efficiency can be achieved with a hexane-to-sample volume ratio of 5:1 after three minutes of vortex rotation. The optimization results show that the detection limits for tetrachloroethylene, trichloroethylene, carbon tetrachloride, chloroform, and 1,2-dichloroethane were 2.6, 3.0, 2.5, 3.8, and 35.9 $\mu\text{g/L}$, respectively. The recovery rates of the five types of VCHs in blank samples with standard solutions added were between 97.3% and 114.6%. The recovery rates for low- and high-concentration samples ranged from 90.8% to 113.3%, and from 107.4% to 114.5%, respectively. The optimized method has shortened the time of extraction compared with the traditional method and improved the efficiency of pollutant recovery. The detected concentrations of the five types of VCHs in groundwater samples collected from a representative site using the optimized method were consistent with those using the purge-and-trap gas chromatography method.

Key words: hexane; extraction optimization; gas chromatography; volatile chlorinated hydrocarbons

基金项目:中国科学院“百人计划”项目(KZZD-EW-TZ-13);中国科学院重点部署项目(KFZD-SW-303)

作者简介:徐珂珂(1993—),女,硕士研究生,研究方向为污染地下水修复。E-mail:kkxu@issas.ac.cn

通信作者:宋昕,研究员。E-mail:xsong@issas.ac.cn

挥发性氯代烃(volatile chlorinated hydrocarbon, VCHs)属于沸点范围在 50~260℃之间的挥发性有机化合物^[1-3],被广泛用于化工、干洗、医药等领域,已成为世界各工业化地区常见的污染物类型之一^[4]。其中以四氯乙烯(tetrachloroethylene, PCE)、三氯乙烯(trichloroethylene, TCE)、四氯化碳(carbon tetrachloride, CT)、三氯甲烷(chloroform, TCM)及 1,2-二氯乙烷(1,2-dichloroethane, 1,2-DCA)为代表的挥发性氯代烃已被列入中国“68 种水中优先控制污染物黑名单”^[5]和美国“129 种水中优先控制污染物”^[6]。大量的挥发性氯代烃进入地下,不仅会导致土壤和地下水环境质量下降,而且对人类健康及生态环境也会造成危害^[7]。因此,对地下水中挥发性氯代烃进行准确、快速检测已势在必行。

国内外对地下水中挥发性氯代烃的检测通常采用顶空气相色谱法^[8]、吹扫-捕集气相色谱法、吹扫-捕集气质联用法^[9]以及液-液萃取气相色谱法。目前,我国将顶空气相色谱法作为国家标准方法来测定水中的挥发性氯代烃,但其检测灵敏度相对较低。而国外常用的吹扫-捕集法^[11]非常耗时,且因昂贵的设备费用和复杂的操作技术使其暂时难以在国内普及^[12-15]。

当前,我国仍有许多实验室采用传统的液-液萃取技术作为前处理方法^[16-17]检测地下水挥发性氯代烃类污染物。液-液萃取过程中萃取剂与污染液的体积比、萃取次数以及萃取时间是决定目标物回收率的关键因素。传统的萃取方式存在产生废液量大、多次萃取操作复杂等问题。为提高液-液萃取效率,减少废液量,本文在传统技术的基础上,将正己烷作为萃取剂,考察萃取剂与污染液的体积比、萃取次数以及萃取时间对地下水中 5 种挥发性氯代烃(PCE、TCE、CT、TCM 及 1,2-DCA)萃取率的影响,力求建立正己烷萃取-气相色谱法同时测定地下水中 5 种挥发性氯代烃的最优方法,提高测定准确性、精密性及快速性。

1 实验

1.1 主要仪器与试剂

实验中用到的主要仪器有 Agilent-7890B 气相色谱仪和 MS2 Minshaker 涡旋振荡器(德国 IKA 公司)。

实验试剂包括:甲醇及正己烷(色谱纯,德国 Merck 公司)。混合标准样品 A: PCE、TCE、CT、TCM 及 1,2-DCA 的质量浓度分别为 2.0×10³、2.0×10³、2.0×10³、2.0×10³、2.0×10⁵ mg/L。混合标准中

间液 B: PCE、TCE、CT、TCM 及 1,2-DCA 的质量浓度分别为 0.5、0.5、0.5、0.5、50 mg/L;混合标准中间液 C: PCE、TCE、CT、TCM 及 1,2-DCA 的质量浓度分别为 0.05、0.05、0.05、0.05、5 mg/L;混合标准中间液由混合标准样品 A 以正己烷为溶剂制备,现配现用。

1.2 色谱条件

气相色谱条件: HP-5 型色谱柱(30 m×320 μm×0.25 μm);载气为高纯氮气(99.999% 以上);进样方式为分流,分流比 20:1;进样量 1 μL;柱流量 1 mL/min;进样口温度 200℃;ECD 检测器温度 320℃;柱温程序为初始温度 40℃,保留 5 min,8℃/min 升温至 100℃,15℃/min 升温至 200℃,保留 2 min。

1.3 实验方法

1.3.1 标准系列浓度的配制

使用微量注射器分别取 20.0、100、200、400、1000 μL 的混合标准中间液 C 于 2 mL 色谱瓶中,以正己烷为溶剂,配成标准系列浓度(表 1 中标样 1~5);另取 200 μL 的混合标准中间液 B 于 2 mL 色谱瓶中配成标准系列浓度标样 6。挥发性氯代烃标准系列溶液质量浓度值见表 1。

表 1 挥发性氯代烃标准系列溶液质量浓度值 μg/L						
化合物	标样 1	标样 2	标样 3	标样 4	标样 5	标样 6
PCE	1.0	5.0	10.0	20.0	50.0	100.0
TCE	1.0	5.0	10.0	20.0	50.0	100.0
CT	1.0	5.0	10.0	20.0	50.0	100.0
TCM	1.0	5.0	10.0	20.0	50.0	100.0
1,2-DCA	10.0	50.0	100.0	200.0	500.0	1000.0

1.3.2 样品制备

以甲醇作助溶剂,制备低浓度污染水样,其中 PCE、TCE、CT、TCM 及 1,2-DCA 的质量浓度分别为 20.0、20.0、20.0、20.0、400.0 μg/L,高浓度污染水样中各污染物浓度分别为低浓度水溶液中各污染物浓度的 1000 倍,实验中助溶剂体积分数为 0.12%。

1.3.3 萃取剂与污染液体积比

取 4 组 200 μL 高浓度污染水样,分别以正己烷与污染水样体积比为 1:1、3:1、5:1、8:1 涡旋萃取 3 min。萃取结束后,准确移取 50.0 μL 上层有机相,与 950 μL 正己烷混合,混合均匀后置于气相色谱仪进行测定。

1.3.4 萃取次数

分取 3 组 200 μL 高浓度污染水样,按照正己烷与污染水样体积比为 5:1 涡旋萃取 3 min,萃取次数分别为 1 次、2 次、3 次。

1.3.5 萃取时间

准确移取 4 组 200 μL 高浓度污染水样,以正己烷与污染水样体积比为 5:1 进行一次萃取,4 组萃

取时间依次为0、1、3、6 min,其中萃取0 min 指将污染水样加入色谱瓶中立即移取上层有机相,因该过程时间极短,萃取时间视为0 min。

2 结果与讨论

2.1 色谱分离情况

通过检测标样6,不断优化气相色谱仪检测条件,并建立最优分析条件。在该条件下,5种挥发性氯代烃达到较好的分离效果。图1为5种挥发性氯代烃标准溶液色谱图。各组分保留时间分别为:TCM 4.088 min、1,2-DCA 4.495 min、CT 4.709 min、TCE 5.417 min、PCE 8.246 min。

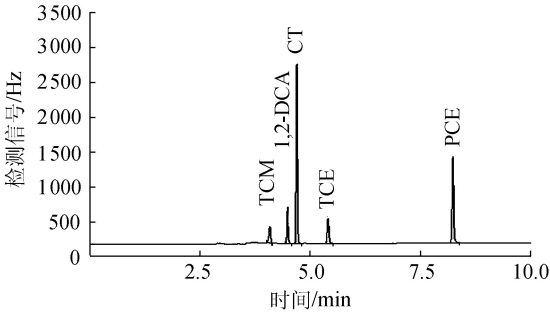


图1 5种挥发性氯代烃标准色谱图

2.2 液-液萃取率

2.2.1 萃取剂与污染液体积比对液-液萃取率的影响

萃取剂与污染液体积比对液-液萃取率的影响见图2。随着正己烷与污染水样体积比的增加,PCE、TCE、CT、TCM及1,2-DCA的萃取率呈增加趋势。当二者体积比为5:1时,PCE、TCE、CT、TCM及1,2-DCA的平均萃取率分别为99.5%、110.2%、95.5%、106.3%、101.1%,明显优于体积比为1:1时各污染物的平均萃取率;与体积比3:1相比,5:1体积比下各污染物回收率精度相对较高;与体积比8:1相比,在萃取率及误差均满足要求的情况下,5:1体积比尽可能降低了萃取废液的产生量。因此选定正己烷与污染水样的最优体积比为5:1。

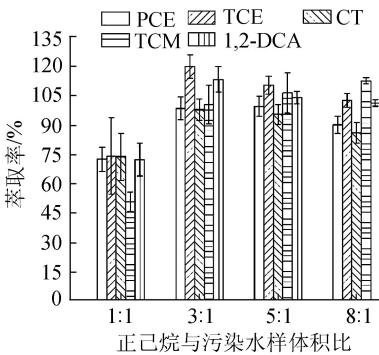


图2 正己烷与污染水样体积比对污染物萃取率的影响

2.2.2 萃取次数对液-液萃取率的影响

萃取次数对液-液萃取率的影响见图3,各污染物质的多次萃取率均小于1次萃取率。在1次萃取条件下5种污染物质的平均萃取率为91.0%~108.6%,而2次萃取实验和3次萃取条件下,5种污染物质的平均萃取率分别为44.6%~73.8%、84.6%~96.5%。1次萃取明显优于多次萃取,这可能是由于PCE、TCE、CT、TCM及1,2-DCA为易挥发性物质,在多次萃取的过程中,由于有机相多次转移导致5种污染物质的挥发,因此本研究采用1次萃取作为正己烷萃取污染水样挥发性氯代烃的最优萃取次数。

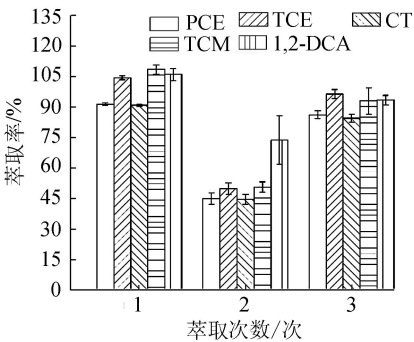


图3 萃取次数对污染物萃取率的影响

2.2.3 萃取时间对液-液萃取率的影响

在最优体积比为5:1,使用正己烷对污染水样中易挥发性氯代烃进行一次萃取条件下,探究萃取时间对萃取率的影响,结果见图4。从图4可以发现,PCE、TCE、CT、TCM及1,2-DCA的平均萃取率随着涡旋萃取时间的增加而不断增加。涡旋萃取时间不少于3 min时,各污染物质的萃取率基本相同,在涡旋萃取3 min时,PCE、TCE、CT、TCM及1,2-DCA的平均萃取率分别为105.2%、101.2%、95.7%、100.9%、97.9%,相对标准偏差均小于5.0%,满足《水与废水监测分析方法》70%~130%的萃取率要求^[19],因此,本文以涡旋萃取3 min作为挥发性氯代烃最优萃取时间。

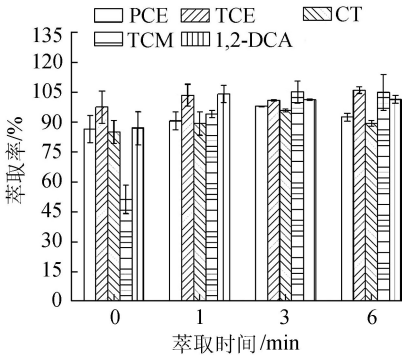


图4 萃取时间对污染物萃取率的影响

2.3 正己烷萃取-气相色谱法方法评价

2.3.1 线性关系与检出限

在优化后的气相色谱检测条件下,对混合溶液标准系列进行测定,以峰面积为横坐标,标准溶液浓度为纵坐标,计算标准曲线线性回归方程及其相关系数,结果见表 2。从表 2 可以看出,混合标准溶液中 PCE、TCE、CT、TCM 及 1,2-DCA 的检测限(limit of detection, LOD) 分别为 2. 6、3. 0、2. 5、3. 8、35. 9 μg/L;标准曲线的相关系数均在 0. 995 以上,达到国标 HJ 620—2011 对标准曲线的线性回归系数至少为 0. 995 的要求。因此,本文优化的气相色谱仪检测条件能够用于地下水中 5 种挥发性氯代烃的检测分析。

表 2 5 种挥发性氯代烃的线性回归方程、相关系数、检出限

化合物	线性回归方程	相关系数	检出限/(μg · L ⁻¹)
PCE	y=0. 059x-0. 635 7	0. 999 7	2. 6
TCE	y=0. 196 7x-1. 231 1	0. 996 9	3. 0
CT	y=0. 037x+0. 100 5	0. 999 6	2. 5
TCM	y=0. 292 4x-3. 855	0. 997 7	3. 8
1,2-DCA	y= 15. 56x-343. 78	0. 996 6	35. 9

2.3.2 准确度与精密度

在最佳萃取条件(正己烷与污染水样体积比为 5 : 1,涡旋萃取时间为 3 min,萃取次数为 1 次)和最优气相色谱检测条件下,进行空白样品、低浓度样品以及高浓度样品的加标回收率实验,结果见表 3 ~ 4。从表 3 可以看出,本文所优化后的正己烷萃取-气相色谱法,其空白加标回收率为 97. 3% ~ 114. 6%,相对标准偏差为 2. 9% ~ 6. 8%。从表 4 可以看出,低浓度样品加标回收率为 90. 8% ~ 113. 3%,相对标准偏差为 3. 8% ~ 14. 1%,高浓度样品加标回收率为 106. 7% ~ 114. 5%,相对标准偏

表 3 空白样品中 5 种挥发性氯代烃的加标回收率

化合物	本底值/ (μg · L ⁻¹)	加标量/ (μg · L ⁻¹)	回收率/%	相对标准 偏差/%
PCE	0	100	97. 5	6. 7
TCE	0	100	97. 3	4. 5
CT	0	100	109. 4	5. 6
TCM	0	100	114. 6	6. 8
1,2-DCA	0	2000	106. 7	2. 9

表 4 不同浓度样品中 5 种挥发性氯代烃的加标回收率

化合物	低浓度样品加标				高浓度样品加标			
	本底值/ (μg · L ⁻¹)	加标量/ (μg · L ⁻¹)	回收 率/%	相对 标准偏 差/%	本底值/ (mg · L ⁻¹)	加标量/ (mg · L ⁻¹)	回收 率/%	相对 标准偏 差/%
PCE	20. 0	50. 0	90. 8	14. 1	20. 0	1. 5	109. 3	2. 3
TCE	20. 0	50. 0	105. 1	11. 4	20. 0	1. 5	106. 7	2. 0
CT	20. 0	50. 0	100. 5	14. 1	20. 0	1. 5	107. 4	3. 0
TCM	20. 0	50. 0	113. 3	10. 8	20. 0	1. 5	110. 2	1. 8
1,2-DCA	400	1000	98. 2	3. 8	400	30	114. 5	4. 8

差为 1. 8% ~ 4. 8%。3 种情况下的加标回收率均满足污染水样分析检测对检测方法准确度与精密度的要求。

2.3.3 实际样品的检测

采用本文的优化方法对实际场地地下水样品进行检测,并与吹扫-捕集气相色谱法进行对比分析,结果见表 5。从表 5 可以看出,本文的优化方法对地下水中 5 种挥发性氯代烃浓度检测结果与吹扫-捕集气相色谱法检测结果基本一致,二者检测误差小于 0. 01%。可见,本文所优化的正己烷萃取-气相色谱法,能够在相对经济的情况下准确测定地下水中 5 种易挥发性氯代烃。

表 5 吹扫-捕集气相色谱法与正己烷萃取-气相色谱法测定实际地下水水样的结果比较 mg/L

化合物	正己烷萃取-气相色谱法 测定质量浓度	吹扫捕集气相色谱法 测定质量浓度
PCE	2. 0	2. 0
TCE	41. 0	36. 8
CT	7. 5	7. 5
TCM	1. 7	1. 8
1,2-DCA	3. 9	3. 9

3 结 论

通过研究体积比、萃取次数、萃取时间对水样中 PCE、TCE、CT、TCM 及 1,2-DCA5 种混合挥发性氯代烃回收率的影响,优化样品正己烷萃取条件,并优化气相色谱仪检测条件,建立气相色谱法同时测定地下水中 5 种挥发性氯代烃的最优方法。结果表明,该方法对地下水中 PCE、TCE、CT、TCM 及 1,2-DCA 的同时检测分离效果好,灵敏度高,有效降低了检测成本;5 种挥发性氯代烃平均萃取率为 98. 5% ~ 104. 0%,加标回收率为 90. 8% ~ 114. 6%,均满足《水和废水分析检测方法》的要求,能够较好地反映样品真实值;且使用本文所优化的正己烷萃取-气相色谱法对实际样品进行测定,与吹扫-捕集气相色谱法相比,测定误差均小于 0. 01%,表明本文所优化方法可用于 5 种挥发性氯代烃混合污染地下水样品的批量分析。

参考文献:

[1] 李丽君,何炼,边景辉,等. 土壤中 23 种挥发性氯代烃和苯系物的测定[J]. 地质与资源,2012,21(1): 151-155. (LI Lijun, HE Lian, BIAN Jinghui, et al. Simultaneous determination of 23 volatile chlorinated hydrocarbons and benzene series in soil samples [J]. Geology and Resources, 2012, 21(1): 151-155. (in Chinese))
[2] 陈丽萍,张苇苇. 间断界面上挥发性污染物传质研究[J]. 河海大学学报(自然科学版),2014,42(6): 486-

490. (CHEN Liping, ZHANG Weiwei. Study on mass transfer of volatile pollutants at discontinuous interfaces [J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences), 2014, 42(6): 486-490. (in Chinese))
 - [3] 陈丽萍,程璟涛,蒋军成,等. 风速引起的湍流对挥发性污染物传质的影响[J]. 河海大学学报(自然科学版): 2012, 40(6): 610-614. (CHEN Liping, CHENG Jingtao, JIANG Juncheng, et al. Effect of turbulence induced by wind velocity on volatile pollutants mass transfer [J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences), 2012, 40(6): 610-614. (in Chinese))
 - [4] 吴亦霄,乔建江. 氯代烃污染控制方法研究进[J]. 焦作大学学报, 2014, 28(2): 87-89. (WU Yixiao, QIAO Jianjiang. Progress of chlorinated hydrocarbons pollution control[J]. Journal of Jiaozuo University, 2014, 28(2): 87-89. (in Chinese))
 - [5] 周文敏,傅德黔,孙宗光. 水中优先控制污染物黑名单[J]. 中国环境监测, 1990, 6(4): 1-3. (ZHOU Wenmin, FU Deqian, SUN Zongguang. Priority pollutants blacklist in water[J]. Environmental Monitoring in China, 1990, 6(4): 1-3. (in Chinese))
 - [6] CALLAHAN M A. Water-related environmental fate of 129 priority pollutants [M]. Washington D C: Office of Water Planning and Standards, Office of Water and Waste Management, US Environmental Protection Agency, 1979: 38-88.
 - [7] LERNER D N, KUEPER B H, WEALTHALL G P, et al. An illustrated handbook of DNAPL transport and fate in the subsurface [R]. Washington D C: US Environment Protection Agency, 2003: 60-76.
 - [8] LIU Y, MAJETICH S A, TILTON R D, et al. TCE dechlorination rates, pathways, and efficiency of nanoscale iron particles with different properties [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(5): 1338-1345.
 - [9] PHILLIPS D H, NOOTEN T V, 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 & Technology, 2010, 44(10): 3861-3869.
 - [10] HJ 620—2011 水质挥发性卤代烃的测定顶空气相色谱法[S].
 - [11] FJORDBOGE A S, LANGE I V, BJERG P L, et al. ZVI-clay remediation of a chlorinated solvent source zone, Skuldelev, Denmark: 2. groundwater contaminant mass discharge reduction [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2012, 140/141: 67-79.
 - [12] 杨宏斌,童张法,金朝晖,等. 正己烷萃取-气相色谱法快速测定水中三氯乙烯[J]. 中国环境监测, 2007, 23(4): 37-39. (YANG Hongbin, TONG Zhangfa, JIN Zhaohui, et al. Fast determination of trichloroethylene in water by hexane extraction and gas chromatography [J]. Environmental Monitoring in China, 2008, 23(4): 37-39. (in Chinese))
 - [13] CHANG Y C, IKEUTSU K, TOYAMA T, et al. Isolation and characterization of tetrachloroethylene and cis-1, 2-dichloroethylene dechlorinating propi-onibacteria [J]. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 2011, 38(10): 1667-1677.
 - [14] PROMMER H, ANNESER B, ROLLE M, et al. Biogeochemical and isotopic gradients in a BTEX/PAH contaminant plume: model-based interpretation of a high resolution field data set [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(21): 8206-8212.
 - [15] SU C, PULS R W, KRUG T A, et al. A two and half-year-performance evaluation of a field test on treatment of source zone tetrachloroethene and its chlorinated daughter products using emulsified zero valent iron nanoparticles [J]. Water Research, 2012, 46(16): 5071-5084.
 - [16] 马珊珊. 液—液萃取分离体系萃取剂的选择[D]. 天津: 天津大学, 2009.
 - [17] JIN S, FALLGREN P H. Electrically induced reduction of trichloroethene in clay [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 173(1): 200-204.
- (收稿日期: 2016-08-24 编辑: 彭桃英)
- +++++
- (上接第 41 页)
- [6] 杨吉龙,韩冬梅,苏小四,等. 环境同位素特征对滨海岩溶地区海水入侵过程的指示意义[J]. 地球科学进展, 2012, 27(12): 1344-1352. (YANG Jilong, HAN Dongmei, SU Xiaosi, et al. Environmental tracers ($\delta^2 \cdot \text{H}$ - $\delta^{18} \cdot \text{O}$, $\delta^{34} \cdot \text{S}$, $\delta^{13} \cdot \text{C}$) as indicators of seawater intrusion processes in the coastal karst area [J]. Advance in Earth Sciences, 2012, 27(12): 1344-1352. (in Chinese))
- [7] 蔡伟忠,崔飞君,李炜,等. 浙江省三门湾地区水文地质工程地质环境地质综合勘查报告[R]. 宁波: 浙江省水文地质工程地质大队, 1997.
- [8] 蒋辉. 基于 AQUIFERTEST 的抽水试验参数计算方法分析[J]. 水文地质工程地质, 2011(2): 35-38. (JIANG Hui. An analysis of parameter calculation through pumping tests based on the Aquifer Test [J]. Hydrogeology and Engineering Geology, 2011(2): 35-38. (in Chinese))
- [9] 罗慧萍,逢勇,罗缙,等. 泰州市第三自来水厂饮用水水源地地下环境风险评价[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2015, 43(2): 114-120. (LUO Huiping, PANG Yong, LUO Jin, et al. Water environmental risk assessment of drinking water source area of Taizhou Third Waterworks [J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences), 2015, 43(2): 114-120. (in Chinese))
- [10] 吴炳华,周庆胜,潘小青,等. 宁波市海岸带主要应急水源地评价专题研究报告[R]. 宁波: 浙江省水文地质工程地质大队, 2015.
- [11] 张月萍,刘金宝,俞俊英. 上海市地下水应急水源地规划战略研究[J]. 地下水, 2011, 33(4): 28-29. (ZHANG Yueping, LIU Jinbao, YU Junying. The development strategy and study of emergence groundwater source field in Shanghai [J]. Groundwater, 2011, 33(4): 28-29. (in Chinese))
- (收稿日期: 2016-07-12 编辑: 王 芳)