

挥发性有机污染物在土壤中的 运移机制与模型*

彭 胜 陈家军 王红旗

(北京师范大学环境科学研究所, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100875)

摘 要 挥发性有机污染物在土壤多孔介质中有三种可能的存在状态: 溶于水中、挥发为气体及吸附于固体颗粒。挥发性有机污染物在水、气、固体颗粒三相间的物质交换与分配是决定其运移的重要因素, 在相间物质交换为平衡的条件下, 可用阻滞系数来表示其影响。污染物与土壤固体颗粒间的非平衡吸附解吸是相间交换中影响污染物运移的最重要的机制, 由于天然土壤具有固有的不均质性, 必须用多个反应系数才能准确描述污染物与固体颗粒间的非平衡吸附解吸。

关键词 污染物运移, 物质交换, 非平衡吸附解吸

中图分类号 X131.3

挥发性有机物质对土壤及地下水的污染是一个普遍存在的环境问题。这些有机物主要来源于固体废物填埋场、地下密封储存的有害污染物的事故性泄漏及用于农业的除草剂、杀虫剂等^[1], 其类型多为卤代碳氢化合物、芳香类碳氢化合物及各种杀虫剂^[2]。在土壤环境中, 一系列的机制控制着污染物的运移: 一、地下水流决定了污染物的运动方向和速率; 二、扩散使污染物产生纵向及横向的转移; 三、污染物与土壤颗粒中有机质及矿物质之间的吸附解吸、污染物在土壤包气带中的水气界面处的物质交换使污染物的运移受到阻滞作用; 四、由于具有挥发性, 污染物还随气体迁移、扩散; 五、土壤中的生物与化学作用使污染物降解, 生成无害物质或其他有害物质。要预测污染物的运移和其归宿, 必须对土壤—污染物—空气—水这一复杂的相互作用的系统及污染物在其中的诸多迁移机制有充分理解, 并把该系统模型化, 以用于实地的预测。

1 机制描述

1.1 气—水—固三相间的物质交换

在有水气共存的土壤中, 即土壤非饱和带中, 污染物随水运移时, 水中的污染物会与气体及土壤颗粒发生物质交换。水气两相间的物质交换平衡可用亨利定律来表示:

$$C_a = HC_w \quad (1)$$

* 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(98002712)

收稿日期: 1999-11-17; 收到修改稿日期: 2000-05-17

式中, C_a 为气体中的污染物浓度 (mg cm^{-3}), C_w 为水中的污染物浓度 (mg cm^{-3}), H 为亨利系数。不同物质的 H 值可在文献中查到。对于水中污染物与固体颗粒间的物质交换, 经常用到以下这一简单的线性方程:

$$q_s = K_d C_w \quad (2)$$

式中, q_s 为固体颗粒表面的污染物浓度 (mg g^{-1}), K_d 为污染物在水与固体颗粒间的分配系数 ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)。有机物质在水与固体颗粒间的分配与土壤颗粒中的有机质含量、土壤颗粒的大小与表面积等因素直接相关, 而在天然土壤中, 土壤的这些性质往往不是均一的, 用线性的方程来描述水—固间的物质分配与实测数据往往不很吻合, 而非线性方程则更好地表示了其间的物质交换。Freundlich 方程是一个经常被使用的非线性吸附等温线方程, 其表达式为:

$$q_s = K_F C_w^{1/n} \quad (3)$$

式中, K_F 为 Freundlich 分配系数 ($\text{mg}^{1-1/n} \text{g}^{-1} \text{cm}^{3/n}$), $1/n$ 表示水—固吸附非线性指数。方程(2)、(3)都属经验公式, 其中的参数值可通过专门的实验测出。污染物由气相吸附在固体颗粒表面的量一般很小, 可以忽略不计^[3]。

假设气相为静止, 且不考虑污染物在气相中的扩散, 污染物在非饱和带中随水运移可由下列一维对流—扩散方程来表示:

$$\theta_w \frac{\partial C_w}{\partial t} + \rho \frac{\partial q_s}{\partial t} + \theta_a \frac{\partial C_a}{\partial t} = -\theta_w v_x \frac{\partial C_w}{\partial x} + \theta_w D_w \frac{\partial^2 C_w}{\partial x^2} \quad (4)$$

式中, θ_w , θ_a 分别为土壤含水率与含气率, ρ 为土壤干容重 (g cm^{-3}), v_x 为孔隙水流速度 (cm min^{-1}), x 为水平距离 (cm), D_w 为扩散系数 ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$)。方程(4)左边第二、第三项分别表示污染物在固相与气相中的分配。在水—气、水—固之间的物质分配为平衡的条件下, 可把方程(1)、(2)(或(3))代入(4), 且方程两边同除以 θ_w 得:

$$R_t \frac{\partial C_w}{\partial t} = -v_x \frac{\partial C_w}{\partial x} + D_w \frac{\partial^2 C_w}{\partial x^2} \quad (5)$$

式中, R_t 为延滞系数,

$$R_t = 1 + \frac{\rho K_d}{\theta_w} + \frac{\theta_a H}{\theta_w} \quad (6)$$

延滞系数 R_t 代表污染物运移时由于发生了水—气及水—固体颗粒之间的物质交换而产生的延滞作用。在不同的土壤含水率条件及不同的污染物运移承载相(气或水)情况下, 延滞系数的表达式是不同的, 如考虑污染物随气相在非饱和带中运移, 则

$$R_t = 1 + \frac{\rho K_d}{\theta_a H} + \frac{\theta_w}{\theta_a H} \quad (7)$$

R_t 可由污染物通过土柱的时间与不发生水—固或气—固吸附时非挥发性试剂通过土柱的时间的对比实验来求得^[3]。近来有实验表明, 实验测得的污染物在非饱和土柱中随气相运移时的延滞系数大于由(7)求得的预测值^[3~5]。这部分额外的延滞效应则应归于污染物在水—气界面上的积累。污染物在水—气界面上的积累不仅使污染物运移受阻, 而且其影响还相当大, 如 Brusseau 等在实验中发现 TCE(三氯乙烯)29%~73%的滞后是由于在水—气界面处的积累造成的^[4]。因此, 挥发性有机污染物在水—气—固三相的分配

可能包括以下几个方面: 污染物在水—气两相间的分配、污染物在水—固体颗粒两相间的分配及污染物在水—气界面处的累积。同时考虑这三个方面后的污染物随气体运移的延滞系数为:

$$R_i = 1 + \frac{\rho K_d}{\theta_a H} + \frac{\theta_w}{\theta_a H} + \frac{K_i A_i}{\theta_a} \quad (8)$$

式中, K_i 为污染物在水气界面处累积的吸附系数 (cm), A_i 为有效水气界面面积 ($\text{cm}^2 \text{cm}^{-3}$)。

1.2 非平衡吸附—解吸

在污染物运移的诸多机制中, 污染物在水相与固体颗粒间的吸附—解吸过程最为重要。天然土壤中, 土壤颗粒常具有次级结构, 如团聚体或裂隙结构。如图 1 所示为土壤团聚体结构, 即使在较干燥的情况下, 由于小孔隙的毛细作用, 团聚体内的小孔隙都为静止的水所充满^[6,7], 而团聚间的大孔隙则为流动相(水相、气相或水气共存)所占据。由于天然土壤的这种次级结构, 污染物在水相与团聚体间的吸附过程不仅包括水与团聚体内小孔隙壁间的物质交换, 而且还包括污染物在团聚体内小孔隙静止的水中的扩散过程。从这个角度上说, 本文所讨论的非平衡吸附—解吸是指广义的吸附—解吸, 因为作为其中一部分的团聚体内在小孔隙静止水中作扩散运动的污染物并不吸附在任何固体颗粒表面。

团聚体内的小颗粒

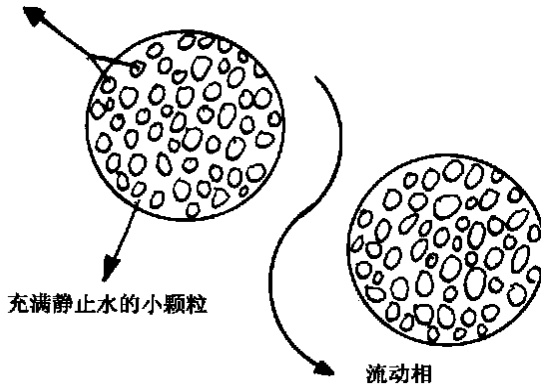


图 1 土壤的团聚体结构

Fig. 1 Soil aggregate

长期以来, 污染物在土壤中的吸附—解吸过程都被视为是瞬时完成而达到平衡的, 即所谓的“局部平衡假设”(Local equilibrium assumption)。近年来, 越来越多研究表明非平衡吸附更具普遍意义^[6,8], 且关于非平衡吸附对污染物运移影响的定量研究已开展^[8]。Smith 等对被污染场地中的土壤水和土壤空气样品进行分析, 发现土壤空气与土壤中的污染物浓度比值比根据局部平衡假设所得的预测值小 1 到 3 个数量级^[9]。造成以上实测值比预测值小的原因就是由于解吸速度较吸附速度慢, 而使相同时间内从固体颗粒表面释放到气相的污染物质小于由气相通过水相吸附到固体颗粒的污染物质。此外, 杀虫剂在施用后仍长期存在于土壤中, 有的时间长达 19 年之久^[9]。这些都说明局部平衡假设是不成立的。

非平衡吸附-解吸的研究已越来越受重视,尤其是慢的解吸过程,由于减慢了污染物从土壤颗粒表面的释放速率,延长了污染物在土壤中的停留时间,对固体废物填埋场运用土壤抽气技术(Soil vapor extraction)来治理挥发性有机污染物有重要的影响^[10]。对于非平衡吸附-解吸的具体控制机制,主要有两种观点。一是用“一级反应”方程(First-rate equation)来描述该过程,一是用扩散模型来说明。

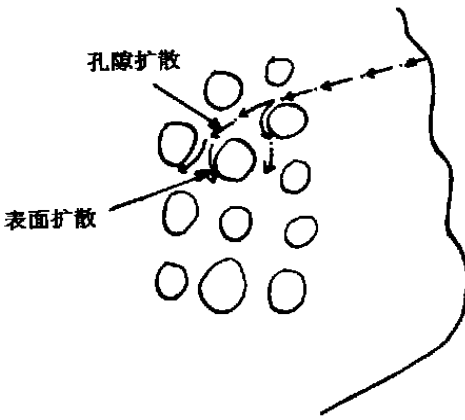
1.2.1 一级反应模型 一级反应模型把土壤介质中的污染物划分为两部分:可流动相与不可流动相,如图1中的团聚体间大孔隙中的污染物与团聚体内小孔隙中的污染物。非平衡吸附-解吸则是由于这两部分间的污染物的非平衡交换而造成的,两部分间的污染物物质交换速度与两相间的污染物浓度差成正比^[11],可用方程表示为以下形式:

$$\frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha [C_m/H - C_{im}] \tag{9}$$

式中, C_{im} 为土壤介质中非流动相的污染物浓度 (mol cm^{-3}), C_m 为流动相污染物浓度 (mol cm^{-3}), H 为亨利系数,若流动相为水,则取 $H = 1$ 。 α 为一级反应物质交换率系数, $\alpha = \alpha' / R_{im}$, 其中 α' 为无水-固体颗粒间吸附的一级反应物质交换率系数, R_{im} 为不可流动相污染物在水中运移的延滞系数, $R_{im} = 1 + [(1-f) (K_d / \theta_{im})]$, 其中, f 为与可流动相发生平衡吸附-解吸的被吸附的污染物的百分比, K_d 为污染物在水与固体颗粒间的分配系数 ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$), θ_{im} 为不可流动的水的含水率。

事实上,一级反应模型具有一定的灵活性,因为它用一个系数 α 就可以描述可能是引起非平衡吸附-解吸的原因的几个过程,包括发生在团聚体边界的物质交换、团聚体内小孔隙中污染物的扩散、小孔隙中的污染物与小孔隙壁间的吸附-解吸。但是,正是由于它没有指出具体的过程,也就无法预测一级反应物质交换系数 α , 而只能通过实验来校订。

1.2.2 扩散模型 扩散模型认为,非平衡吸附是由团聚体内小孔隙中的污染物在不流动水中的扩散引起的。如图2,小孔隙中的扩散可划分为孔隙扩散与表面扩散两部分^[12]。团聚体内的污染物质量守恒可用费克第一扩散方程表示:



团聚体内的污染物质量守恒可用费克第一扩散方程表示:

$$\rho_a \frac{\partial q}{\partial t} + \theta_i \frac{\partial C_p}{\partial t} = \theta_i D_p \nabla^2 (C_p) + \rho_a D_s \nabla^2 (q) \tag{10}$$

式中, ρ_a 为团聚体的密度(固体颗粒质量/团聚体体积), q 为吸附在团聚体内小颗粒表面的污染物浓度, θ_i 为团聚体内部孔隙度(团聚体内孔隙体积/团聚体体积), C_p 为小孔隙内污染物浓度, D_p 为孔隙扩散率系数, D_s 为表面扩散系数。一般情况下,假设土壤颗粒为球形。方程(10)

图2 团聚体内污染物的扩散
Fig. 2 Intraaggregate solution diffusion

在球坐标下可表示为:

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{D_e}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r} \right] \quad (11)$$

式中, r 为球坐标下小颗粒距团聚体球心的位置坐标, D_e 为有效孔隙扩散系数。若考虑小颗粒表面的吸附为线性, 即可用方程(2)表示, 则 D_e 为:

$$D_e = \theta_i D_p / (\theta_i + \rho_s K_{id}) + \rho_s K_{id} D_s / (\theta_i + \rho_s K_{id}) \quad (12)$$

式中, K_{id} 为污染物在团聚体内水与固体颗粒间的分配系数。在表面扩散不重要的情况下, D_e 可写为:

$$D_e = D_p / (1 + \rho_s K_{id} / \theta_i) \quad (13)$$

若小孔隙内的污染物吸附为非线性的, D_e 则随小孔隙中污染物的浓度而变化, 用方程(3)来表示非线性吸附, D_e 为:

$$D_e = \frac{D_p}{1 + \frac{\rho_s}{\theta_i} \left[K_F \frac{1}{n} C_p^{(1/n-1)} \right]} \quad (14)$$

方程(12)~(14)中的 D_p 是指孔隙污染物扩散系数, 在团聚体中, 由于有死孔隙阻碍扩散及扩散经历的弯曲通道而使 D_p 比相同的污染物在无介质的水中的扩散系数 D_a 小, D_p 和 D_a 之间的关系可用下式表示:

$$D_p = \frac{K_r}{\kappa} D_a \quad (15)$$

式中 K_r 为代表死孔隙造成的扩散限制性因子, κ 为弯曲度因子, 表示一定距离内由于污染物走过的实际长度增加而减少扩散率系数的程度。参数 K_r 是一个溶质-孔隙尺寸之比 λ 的函数, 其表达式为^[13]:

$$K_r = 1.03 \exp(-4.5\lambda) \quad (16)$$

当 λ 减小到一定程度时, K_r 可近似取值为 1^[14]。弯曲度因子 κ 可取为 θ_i 的倒数。

在测定污染物的吸附等温线参数及土壤的各参数的基础上, 利用方程(12)~(16)就可以事先估算出有效孔隙扩散系数 D_e 的值, 从而减少了实验校正参数的数量, 并且实验证明, 在很多情况下, 扩散模型的预测比一级反应模型更准确^[6]。

1.3 多级反应机制

近年来, 许多研究都发现用单个的一级反应模型或扩散模型来模拟天然土壤中的非平衡吸附是不够的, 尤其是不能模拟特别慢的解吸过程, 如淋出实验中浓度峰值之后持续的低浓度过程^[6, 11, 14, 15], 从而不能准确预测污染物在土壤中的停留时间及实施治理所需要的时间。

天然土壤具有如团聚体结构的次级结构, 以次级结构内如团聚体内的小颗粒为观察角度, 团聚体内部的孔隙度、孔隙大小分布、颗粒的表面积及有机质的含量与分布都是不同的。从传统的“大颗粒”角度看是均质的土壤, 实际上有着固有的非均质性^[16]。因此, 不可能只用单一的扩散系数或一级反应系数就能准确描述发生在其中的物质运移过程, 而使模型做出准确的预测。为了弥补单一系数的不足, 提出了“二域”模型(Two-site model)^[17], 二域模型把发生吸附-解吸的区域划分为两个区域, 在一个区域中, 吸附-解

吸是瞬时完成的,是一平衡反应;另一区域中则发生非平衡吸附-解吸。二域模型区分了两个不同速率的吸附,其预测准确性比单一的扩散模型或一级反应模型有所提高,但它的不足之处在于对非平衡吸附仍只用一个系数。

Cunningham 等对非平衡吸附-解吸作了更有说服力的阐述。首先,他们认为二域模型中关于一部分区域中的吸附-解吸是瞬时达到平衡的这一假设用于初期的吸附-解吸并不完全符合实际^[6]。他们认为,在团聚体内发生着两个有明显速度差异的吸附过程,即“快”吸附-解吸和“慢”吸附-解吸。快吸附-解吸所需时间的量级为分钟级,慢吸附-解吸则为几星期至几年^[7]。快吸附-解吸并非一个瞬时完成的过程,所以快-慢吸附的假设与二域模型的假设是本质不同的。

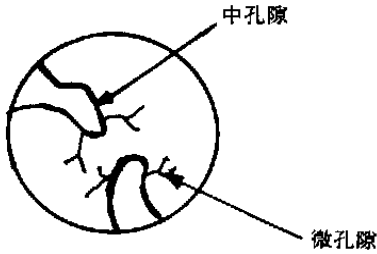


图3 天然土壤的中、微孔隙
Fig. 3 Mesopores and micropores
in soil particle

由于天然土壤的孔隙结构对非平衡吸附-解吸过程有着重要的影响,国际理论应用化学协会对其进行了更为细致的划分^[13]。孔隙直径 $< 0.002\mu\text{m}$ 的称为微孔隙(Micropores);孔隙直径在 $0.002\sim 0.05\mu\text{m}$ 之间的称为中孔隙(Mesopores);而 $> 0.05\mu\text{m}$ 的称为大孔隙(Macropores)。在不同大小的孔隙中,发生的扩散与水-固体颗粒表面的吸附都是不同的。在快-慢吸附-解吸的假设中,大孔隙为流动相所占据,中孔隙和微孔隙内为静止的水所占据。大孔隙中发生流动相的对流与扩散,中孔隙内发生快吸附-解吸,而在微孔隙

内发生慢吸附-解吸。如图3所示,微孔隙被认为是中孔隙的分支。

对于快吸附-解吸,实验证明可用扩散模型准确地模拟。但对于微孔隙中的慢吸附-解吸则需考虑多级扩散率系数。Connaughton 曾用 γ 函数来描述一级反应物质交换率系数的分布^[14],若采用同样的方法来描述微孔隙中多级扩散率系数,并假设微孔隙长度 $l_m \ll$ 团聚体半径 a_g ,则可修正方程(10)为如下:

$$\theta_i \frac{\partial C_p(r, t)}{\partial t} + \theta_a \frac{\partial q}{\partial t} + \theta_m \frac{\partial C_{m, \text{avg}}(r, t)}{\partial t} = \theta_i \frac{D_c}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_p(r, t)}{\partial r} \right) \quad (17)$$

$$C_{m, \text{avg}}(r, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} P(D_m) \frac{1}{l_m} \left[\int_0^{l_m} C_m(r, x, t; D_m) dx \right] dD_m \quad (18)$$

$$\frac{\partial C_m(r, x, t)}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 C_m(r, x, t)}{\partial x^2} \quad (19)$$

式中 θ_m 为微孔隙孔隙度, $C_{m, \text{avg}}(r, t)$ 是处于 r 处的长为 l_m 的微孔隙中污染物的平均浓度, $C_m(r, x, t)$ 是微孔隙中各点的污染物浓度, D_m 为微孔隙中的污染物扩散率系数, $P(D_m)$ 为微孔隙扩散率系数 γ 分布函数,其表达式为:

$$P(D_m) = 0, D_m < 0$$

$$P(D_m) = \frac{\zeta^n D_m^{\zeta-1} \exp(-\zeta D_m)}{\int_0^{\infty} x^{\zeta-1} \exp(-x) dx}, D_m \geq 0 \quad (20)$$

式中, ζ 、 η 为 γ 分布函数的两个参数。通过实验, 可以确定这两个参数的值^[15]。

2 污染物运移模型

污染物在土壤中的运移所受控制因素因土壤介质的条件而不同。如在饱和水层中, 只有水相和固相, 与在非饱和条件下, 即水—气—固三相共存的情况下, 污染物运移显然不同。根据土壤介质的条件及污染物运移的承载相不同, 污染物的运移模型可以总结为表 1。

表 1 挥发性有机污染物在土壤中的运移方程

Table 1 Models of volatile contaminants transport in soils

土壤饱和状况 Status of soil saturation	主要模型(不含边界条件, 非平衡 吸附-解吸用扩散模型描述) Main Model (condition not included, nonequilibrium sorption and desorption is expressed by diffusion model)	说明 Note
饱和或干燥(团聚体内小孔隙由于毛细作用仍为水充满)	<p>流动相质量守恒方程:</p> $\theta_b \frac{\partial C_b(z, t)}{\partial t} = \theta_b D_z \frac{\partial^2 C_b(z, t)}{\partial z^2} - \theta_b v_z \frac{\partial C_b(z, t)}{\partial z} - (1 - \theta_b) \frac{3k}{a_g} [C_b(z, t)/H - C_p(z, r = a_g, t)] \quad (21)$ <p>非平衡吸附-解吸: 同方程(17)、(19)</p>	<p>方程(21)中, θ_b 为流动相的体积含量。其余与上文对应。 方程右边第三项为流动相与静止相界面处的物质交换量, k 为物质交换率系数。当流动相为水相时, $H = 1$。</p>
水流动、气体静止	<p>水气二相的质量守恒方程:</p> $R_l \frac{\partial C_w(z, t)}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_w(z, t)}{\partial z^2} - v_1 \frac{\partial C_w(z, t)}{\partial z} - \frac{3k(1 - \theta_a - \theta_1)}{a_g \theta_1} [C_w(z, t) - C_p(z, r = a_g, t)] \quad (22)$ <p>非平衡吸附-解吸: 同方程(17)、(19)</p>	<p>方程(22)忽略水与团聚体表面吸附, 且假设水—气二相中的物质交换是平衡的。其中 $R_l = 1 + H \cdot \theta_a / \theta_1 + K_i A_i / \theta_1$。 θ_1 为流动水的含量。其余与上文对应</p>
水静止、气体流动	<p>水气二相的质量守恒方程:</p> $R_l \frac{\partial C_a(z, t)}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C_a(z, t)}{\partial z^2} - v_a \frac{\partial C_a(z, t)}{\partial z} - \frac{3k(1 - \theta_a - \theta_1)}{a_g \theta_1} [C_a(z, t)/H - C_p(z, r = a_g, t)] \quad (23)$ <p>非平衡吸附-解吸: 同方程(17)、(19)</p>	<p>方程(23)忽略水与团聚体表面吸附, 且假设水—气二相中的物质交换是平衡的。 其中 $R_l = 1 + \theta_l / \theta_a$, $H + K_i A_i / \theta_a$。 其余与上文对应。</p>
非饱和	<p>水、气同时流动(同向)</p> <p>气相质量守恒方程:</p> $\theta_a \frac{\partial C_a(z, t)}{\partial t} = \theta_a D_a \frac{\partial^2 C_a(z, t)}{\partial z^2} - \theta_a v_a \frac{\partial C_a(z, t)}{\partial z} - K_{wa} [C_a(z, t)/H - C_w(z, t)] \quad (24)$ <p>流动水相质量守恒方程:</p> $\theta_1 \frac{\partial C_w(z, t)}{\partial t} = \theta_1 D_1 \frac{\partial^2 C_w(z, t)}{\partial z^2} - \theta_1 v_1 \frac{\partial C_w(z, t)}{\partial z} + K_{wa} [C_a(z, t)/H - C_w(z, t)] - \frac{3k(1 - \theta_a - \theta_1)}{a_g} \times [C_w(z, t) - C_p(z, r = a_g, t)] \quad (25)$ <p>团聚体内的非平衡吸附-解吸: 同方程(17)、(19)</p>	<p>方程(24)中 θ_a 为土壤含气率, K_{wa} 为水气界面处的物质交换率系数, 其余与上文对应。</p>

3 讨论

由于天然土壤性质的复杂性,挥发性有机物在其中的运移过程及其控制机制都还有很多不确定性。这些不确定性主要表现在两方面:团聚体内非平衡吸附-解吸的具体机制;污染物在水、气两相间的物质交换是否平衡。这些都还需要进一步的实验与理论上的探索和研究。

参 考 文 献

1. Gimmi T, Fluhler H, Studer B, Rasmuson A. Transport of volatile chlorinated hydrocarbons in unsaturated aggregated media. *Water, Air and Soil Pollution*, 1993, 68: 291~ 305
2. Cho H J, Jaffe P R, Smith J A. Simulating the volatilization of solvents in unsaturated soils during laboratory and field infiltration experiments. *Water Resour. Res.*, 1993, 29(10): 3329~ 3342
3. Kim H, Annable M D, Rao P S C. Influence of air-water interfacial adsorption and gas-phase partitioning on the transport of organic chemicals in unsaturated porous media. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32: 1253~ 1259
4. Brusseau M L, Popovicova J, Silva J A K. Characterizing gas-water interfacial and bulk-water partitioning for gas-phase transport of organic contaminants in unsaturated porous media. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31: 1645~ 1649
5. Popovicova J, Brusseau M L. Contaminant mass transfer during gas-phase transport in unsaturated porous media. *Water Resour. Res.*, 1998, 34(1): 83~ 92
6. Cunningham J A, Werth C J, Reinhard M, Roberts P V. Effects of grain-scale mass transfer on the transport of volatile organics through sediments 1. Model development. *Water Resour. Res.*, 1997, 33(12): 2713~ 2726
7. Werth C H, Reinhard M. Effects of temperature on trichloroethylene desorption from silica gel and natural sediments 2. Kinetics. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31: 697~ 703
8. Chen J, Dai J, Xu Z, Tian K. Numerical modeling of radionuclide migration in porous media with nonequilibrium sorption. *Journal of Environmental Sciences*, 1996, 8(1): 86~ 93
9. Smith J A, Chiou C T, Kammer J A, Kile D E. Effect of soil moisture on the sorption of trichloroethene vapor to vadose-zone soil at Picatinny arsenal. *Environ. Sci. Technol.*, 1990, 24(5): 676~ 683
10. Brusseau M L. Transport of organic chemicals by gas advection in structured or heterogeneous porous media: Development of a model and application to column experiments. *Water Resour. Res.*, 1991, 27(12): 3189~ 3199
11. Haggerty R, Gorelick S M. Multiple-rate mass transfer for modeling diffusion and surface reactions in media with pore-scale heterogeneity. *Water Resour. Res.*, 1995, 31(10): 2383~ 2400
12. Ball W P, Roberts P V. Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material 2. Intraparticle diffusion. *Environ. Sci. Technol.*, 1991, 25: 1237~ 1249
13. Farrell J, Reinhard M. Desorption of halogenated organics from model solids, sediments, and soil under unsaturated conditions 2. Kinetics. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28: 63~ 72
14. Connaughton D F, Stedinger J R, Lion L W, Shuler M L. Description of time-varying desorption kinetics: Release of naphthalene from contaminated soils. *Environ. Sci. Technol.*, 1993, 27: 2397~ 2403
15. Cunningham J A, Werth C J, Reinhard M, Roberts P V. Effects of grain-scale mass transfer on the transport of volatile organics through sediments 2. Column results. *Water Resour. Res.*, 1997, 33(12): 2727~ 2740
16. Weber W J, McInley Jr P M, Katz L E. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments 1. Conceptual basis and equilibrium assessments. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, 26: 1955~ 1962
17. Chen W, Wagenet R J. Solute transport in porous media with sorption-site heterogeneity. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, 29: 2725~ 2734

THE MECHANISMS AND MODELS OF VOLATILE CONTAMINANTS TRANSPORTING IN SOILS

Peng Sheng Chen Jia- jun Wang Hong- qi

*(Institute of Environmental Sciences, Beijing Normal University, State Key Joint
Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Beijing 100875)*

Summary

Volatile contaminants exist in soils in three possible forms: dissolved in water, volatilized as vapor, and adsorbed by solid particles. The mass partitioning or sorption between them is an important factor that affects contaminant transport, which could be represented by retardation coefficient in the case of that equilibrium partitioning or sorption is attained. The most important mechanism affecting contaminant transport is nonequilibrium in sorption and desorption occurring in soil between solid particles and water phase, which should be described with a series of coefficients due to the innate particle- scale heterogeneity of soils.

Key words Contaminant transport, Mass partitioning, Nonequilibrium sorption-desorption