

挥发性氯代烃在土壤中的吸附行为研究进展*

刘 锐^{1,2} 孟凡勇² 文晓刚³ 陈吕军^{1,2,4†} 张永明²

(1 浙江清华长三角研究院,浙江省水质科学与技术重点实验室,浙江嘉兴 314006)

(2 浙江清华长三角研究院生态环境研究所,浙江嘉兴 314006)

(3 嘉兴学院机电工程学院,浙江嘉兴 314001)

(4 清华大学环境科学与工程系,北京 100084)

摘 要 挥发性氯代烃(Volatile chlorinated hydrocarbons, VCHs)是工业污染场地的常见污染物,在非饱和带存在于土壤气相、水相、固相或以高密度非水相液体(Dense non-aqueous phase liquids, DNAPL)的形式存在,形成一个动态平衡系统。土壤对 VCHs 的吸附不仅影响土壤中的污染物浓度,而且极大地影响 VCHs 的迁移转化行为。根据 VCHs 在土壤中的吸附机制,可以对土壤中的 VCHs 浓度进行预测,优化各种模型参数,指导污染修复及管理工作。本文总结了 VCHs 在非饱和带土壤中的相间分配特征,吸附机制及其影响因素,特别探讨了土壤有机碳、矿物及水分对吸附的影响,提出了当前研究中存在的问题,并对将来研究进行了展望。

关键词 挥发性氯代烃;非饱和带;土壤污染;吸附

中图分类号 X131.3 **文献标识码** A

挥发性氯代烃(Volatile chlorinated hydrocarbons, VCHs)具有化学性质稳定、沸点低、密度大、黏度小、难溶于水的特点,是良好的有机溶剂,广泛应用于金属、化工、制药、印刷、建材、喷涂等行业。VCHs 在使用、保存、处理过程中若管理不善很容易引起土壤和地下水污染。已有研究表明,VCHs 特别是四氯化碳(Carbon tetrachloride, CT)、三氯甲烷(Chloroform, CF)、四氯乙烯(Tetrachloroethylene, PCE)、三氯乙烯(Trichloroethylene, TCE)、1,1,1-三氯乙烷(1,1,1-trichloroethane, MC)等单碳/双碳氯代烃类等溶剂在土壤和地下水中的污染发生广泛^[1-3]。由于大部分 VCHs 有强烈的致癌作用和神经毒性,土壤被污染后对人体健康存在极大的潜在威胁,因此了解 VCHs 的污染机理并开展污染修复具有重要意义。

VCHs 进入表层土壤后,会在重力作用下渗透土壤,受浓度、压力、密度、热力梯度的作用产生对流扩散。在非饱和带,由于涉及气、液、固三相间的分配以及各种物理化学与生物反应,VCHs 的迁移

转化非常复杂。其中,土壤对 VCHs 的吸附行为不仅直接影响土壤中 VCHs 的浓度及其分布,而且影响 VCHs 在土壤中的迁移转化^[4]。发达国家从 20 世纪 80 年代开始研究土壤和地下水 VCHs 污染的修复,对 VCHs 在土壤的吸附行为有了一定的认识^[5-6]。我国对土壤和地下水的 VCHs 污染关注较晚,有关 VCHs 在土壤中的吸附等理论研究尚处于起步阶段^[7-14]。本文简单介绍了 VCHs 在土壤非饱和带的相间分配特征,评述了 VCHs 在土壤中的吸附机制和影响因素的研究现状与发展趋势。

1 VCHs 在非饱和带的相间分配和吸附机制

1.1 VCHs 在非饱和带的相间分配特征

非饱和带是由土壤固体、土壤空气、孔隙水等组成的复杂系统。VCHs 液体进入土壤后,在土壤固体、水相、土壤空气间相互分配或以高密度非水相液体(Dense non-aqueous phase liquids, DNAPL)形

* 国际科技合作项目(2008DFA91300)资助

† 通讯作者,E-mail:chenlj@mail.tsinghua.edu.cn

作者简介:刘 锐(1973—),女,吉林松原人,工学博士,主要研究方向:水和废水处理,环境快速检测。E-mail:liuruitsinghuazj@gmail.com;Tel:15557318860

收稿日期:2010-10-08;收到修改稿日期:2011-02-20

式存在,形成一个动态平衡系统,如图 1 所示。VCHs 在土壤空气、水相、DNAPL 三相间的分配行为相对简单。DNAPL-水相之间的分配依赖于 VCHs 的溶解度, DNAPL-土壤空气间的分配主要依赖于 VCHs 的蒸气压、沸点等,而 VCHs 在水相-土壤空气间的分配关系服从 Henry 定律^[15]。相比之下,土壤固体对 VCHs 的吸附行为较为复杂,涉及水相-土壤固体、土壤空气-土壤固体和 DNAPL-土壤固体三类相间分配。土壤水相和气相中的 VCHs 会吸附于土壤固体,土壤固体吸附的 VCHs 也会解吸扩散到土壤水相和气相。当 DNAPL 存在时,受土壤毛管力作用在迁移路径上会残留大量 VCHs 液滴,成为长期的连续污染中心。VCHs 在土壤中的吸附会极大地阻滞其在土壤环境的迁移,从而起到保护地下水资源的作用。目前,有关土壤固体对水相、气相中 VCHs 的吸附研究较多,而关于 DNAPL-土壤颗粒间的作用研究较少^[16]。

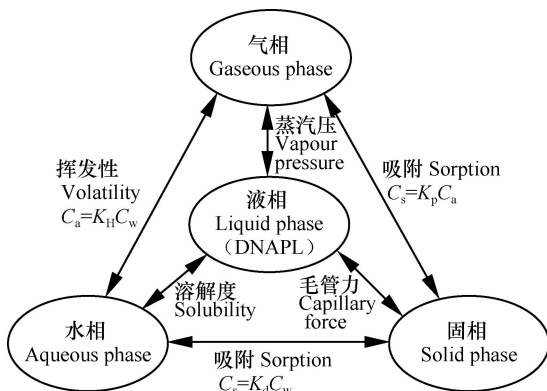


图 1 VCHs 在非饱和带的相间分配

Fig. 1 Distribution of VCHs between the phases in the unsaturated zone

注: C_a , mg m^{-3} ; C_w , mg L^{-1} ; C_s , mg kg^{-1} 分别为 VCHs 在土壤空气、水分和固体中的浓度; K_H = 亨利常数, L m^{-3} ; K_p = 气-固分配系数, $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$; K_d = 液-固分配系数, L kg^{-1}

Notes: C_a , mg m^{-3} ; C_w , mg L^{-1} ; C_s , mg kg^{-1} are units of concentration for VCHs in soil gas, water, and solid respectively; K_H = Henry's constant, L m^{-3} ; K_p = Air-solid partition coefficient, $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$; K_d = water-solid distribution coefficient, L kg^{-1}

1.2 VCHs 在土壤中的吸附机制

严格地讲,“吸附”是指气体或溶质受物理或化学作用力在土壤颗粒表面或内部孔隙发生的凝缩现象;“吸收”是指气体或溶质进入土壤颗粒内部,类似于溶质溶解的过程^[17]。本文中的吸附泛指土壤固体与 VCHs 之间的各种作用过程,主要包括土壤有机碳 (Soil organic carbon, SOC) 的“吸收”和土

壤矿物的“吸附”。

1.2.1 饱和土壤的吸附机制 饱和土壤吸附 VCHs 的主要载体是 SOC,仅极少量吸附于土壤矿物,Chiou 等^[5]据此提出了线性分配模型,认为土壤吸附量与有机碳含量呈线性相关。然而,吸附动力学研究发现,VCHs 在土壤达到吸附平衡需要几天甚至几个月时间,不同条件下的吸附经常呈现非线性吸附、竞争吸附、吸附/解吸滞后等非理想吸附现象^[18-21],相关的解释主要有两类:

(1) Weber 等^[22]假定土壤有机碳是由柔性橡胶质和刚性玻璃质两部分组成,类似于合成聚合物,橡胶质部分吸收化合物分子,适用于线性分配理论;而玻璃质部分含有“纳米微孔”对 VCHs 分子有较强的吸附能力,决定着非线性吸附^[23]。

(2) 土壤有机碳中可能含有少量碳素物质(如烟灰、木炭等,主要为燃烧残留物),这些碳素物质拥有致密的芳香环结构并有较大的比表面积和微孔结构,能够强烈吸附 VCHs,导致了非理想吸附^[24-26]。

然而,Xia 等研究了不同极性有机化合物在高有机碳土壤中的吸附等温线,指出木炭等碳素物质不一定是导致吸附非线性的主要原因^[27]。Endo 等研究泥煤土的吸附行为,发现较低溶液浓度下 VCHs 主要吸附于高极性点位(碳素表面或玻璃质的有机碳部分),但是随着溶液浓度的增大,低极性点位(橡胶质)的吸附量会逐渐增大^[21]。Shi 等研究了土壤不同成分对 1,3,5-三氯苯(1,3,5-trichlorobenzene, TCB)和 1,3,5-三硝基苯(1,3,5-trinitrobenzene, TNB)的吸附作用,发现土壤中可提取的胡敏酸/富里酸对吸附影响很小,TCB 主要吸附于致密的不可提取的有机碳(腐殖物/油母质,黑炭等)上,而极性的 TNB 与土壤黏土矿物的作用对吸附有较大影响^[28]。可见,VCHs 在饱和土壤的吸附机制非常复杂,目前只是通过有限的吸附实验数据来推测吸附行为,有关土壤成分与化合物分子间的微观作用还有很多方面有待深入研究。

1.2.2 不饱和土壤的吸附机制 不饱和土壤中除 SOC 以外,土壤矿物表面也对 VCHs 的吸附起着重要作用^[29]。干燥土壤的 VCHs 吸附量比饱和土壤吸附量大很多,此时土壤矿物对 VCHs 的吸附起主导作用。这是因为土壤矿物拥有较大的比表面积,干燥时矿物表面能够大量吸附气态 VCHs,但随着土壤含水量的增大,VCHs 吸附量明显减少,水分子会极大地抑制 VCHs 在矿物表面的吸附^[30]。Un-

ger 等^[30]指出土壤在很高的相对饱和度时仍有一部分水合的土壤表面直接暴露于气相,由于气-固吸附比液-固吸附系数要高几个数量级,因此研究 VCHs 在非饱和带土壤的吸附行为必须综合考虑 SOC 和土壤矿物对吸附的影响。

此外,气态 VCHs 在气-液界面的吸附和矿物微孔内的凝缩也可能是重要的吸附机制^[31]。VCHs 在

气-液界面的吸附相比其他吸附过程作用时间很短,可以认为是在瞬间发生的^[32],在进行定量研究时可以忽略不计。

Chorover 和 Brusseau 分析了影响 VCHs 吸附动力学的土壤性质,认为 VCHs 在土壤中的吸附动力学主要受 SOC、矿物、土壤孔隙结构等因素的影响^[33],如图 2。

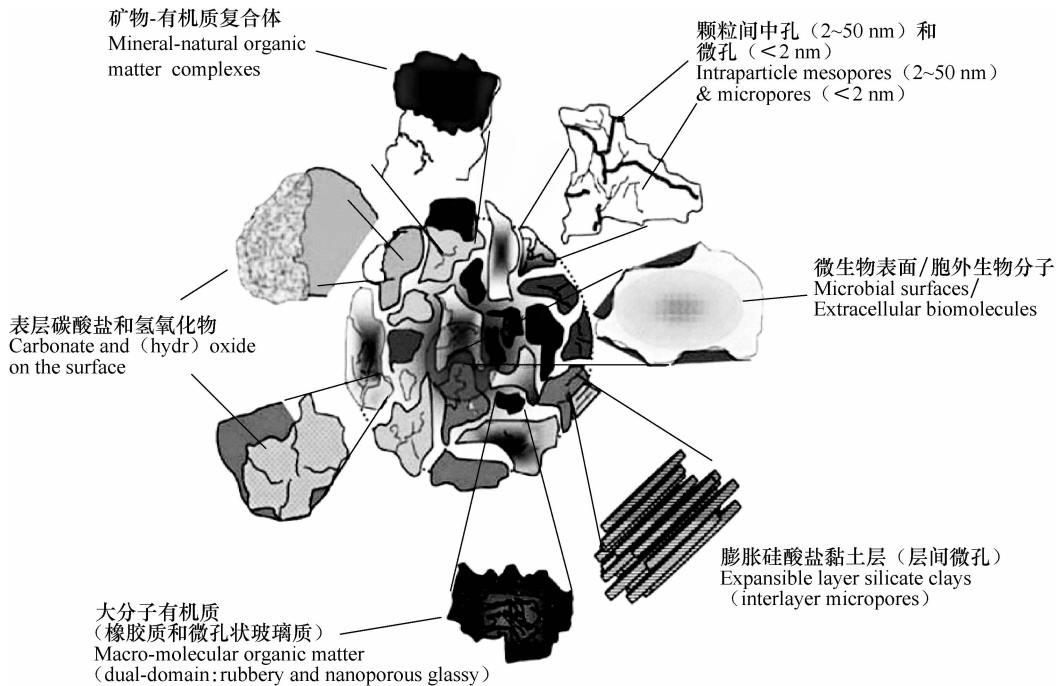


图 2 地质吸附剂中影响吸附动力学的结构性质、表面附着物和多孔性^[33]

Fig. 2 Sorption-kinetics-affecting structural properties, surface attachments and porosity of geosorbents^[33]

2 影响 VCHs 在土壤中吸附的因素

VCHs 在土壤中的吸附行为既与 VCHs 的理化性质有关,又与土壤的含水量、土壤有机碳组成与含量,以及土壤矿物的性质有关。自然环境中土壤一般呈湿润或饱和状态,干燥土壤仅在沙漠、海滩或土壤表层比较常见,因此通常情况下 VCHs 在自然土壤的吸附行为主要受土壤有机碳和土壤矿物的影响。

2.1 土壤有机碳

SOC 是指附着于矿物或以离散有机胶体形式存在的各种含碳有机化合物,其中包括动植物残体、微生物体和这些生物残体的不同分解阶段的产物,以及由分解产物合成的腐殖质等。SOC 的含量与类型对 VCHs 在土壤中的吸附均存在显著

影响^[34-35]。

2.1.1 土壤有机碳含量对吸附的影响 在湿润或饱和土壤中,SOC 含量(用 F_{oc} 表示单位质量土壤的 SOC 含量)是决定 VCHs 吸附量的重要因素。通常,泥煤土、褐煤土、腐殖土等高碳土壤对 VCHs 具有较大的吸附能力^[21];而沙质土、壤土、黏土等低碳土壤吸附能力较低^[36]。一般,土壤中 $F_{oc} < 0.2\%$ 时,来自 SOC 的吸附作用几乎可以忽略,土壤矿物成为影响吸附的主导因素^[6]。

湿润或饱和的土壤表面大部分被水相覆盖,SOC 通过吸附水相中的 VCHs 或直接吸附气相中的 VCHs 起作用。 F_{oc} 在 $0.2\% \sim 8\%$ 的土壤,VCHs 的水-土壤分配系数 K_d 与 F_{oc} 成正相关,利用实验分析得出 VCHs 的 K_{oc} 值(有机碳标准化的分配系数, $K_{oc} = K_d / F_{oc}$)可以建立模型预测污染土壤吸附量。例如,Kobayashi 研究 7 种 VCHs 气体在 10 种湿润土

壤的吸附行为,发现湿润土壤的平衡吸附系数与 F_{oc} 成正比,结果如图 3 所示,图中直线斜率为 K_{oc} 值,截距 β 表示与 SOC 无关的矿物等组分的吸附^[36]。

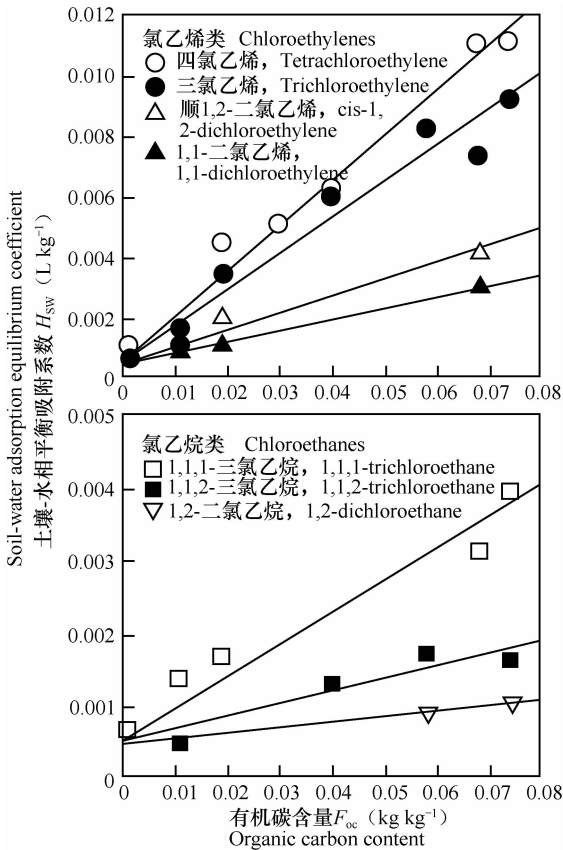


图 3 土壤有机碳含量 (F_{oc}) 与土壤-水平衡吸附系数 (H_{sw}) 的关系, $H_{sw} = K_{oc}F_{oc} + \beta$ ^[36]

Fig. 3 Relationship between organic carbon content of soil (F_{oc}) and soil-water adsorption equilibrium coefficients (H_{sw}), $H_{sw} = K_{oc}F_{oc} + \beta$ ^[36]

2.1.2 土壤有机碳性质对吸附的影响 SOC 的化学特性,尤其是不同类型 SOC 的极性差异和芳香族物质含量,对 VCHs 的吸附量有重要影响^[37]。SOC 的来源和地质历史不同,其化学性质往往存在较大差异。在沉积和岩化过程中,生物聚合物会降解、交联,形成有机质,在地质作用下有机质会形成油母质、煤、石墨等^[24]。风化、变质等地质作用会改变 SOC 的组织结构,使分子官能团发生变化,进而影响吸附行为。SOC 的风化程度越高,含氧官能团数量越多,SOC 的极性越强,对不同极性的 VCHs 分子的吸附能力差异越大。Grathwohl 研究不同历史来源 SOC 对 VCHs 的吸附行为,发现未风化页岩和高品位煤的 K_{oc} 值比近代土壤和高度风化 SOC 的 K_{oc} 值大一个数量级,且吸附量随着 SOC 中含氧官能

团所占比例的增大而减少^[34]。Weber 等在研究土壤中页岩成分的吸附时也得出类似结论^[38]。最近,Huang 等^[26]、Jeong 等^[39]考察了不同 SOC 组分类型对溶液中 TCE 的吸附能力,发现土壤中的重组分 SOC(油母岩质、腐殖物、黑碳等)对 TCE 的吸附起主导作用。

此外,土壤有机质属于无定型的大分子固体,易受环境条件(如温度、pH、水分、NAPL 等)影响而改变结构,结构的变化必然影响 SOC 的吸附行为,然而相关研究不多。虽然对 SOC 的吸附机理已经进行了多年研究,但在分子和微观水平上的研究甚少,邢宝山等提出利用化合物的膨胀等温线法、光谱学、核磁共振等理论方法研究土壤有机质中有机污染物的非理想吸附行为^[40],可以进一步促进对 SOC 吸附特性的基本机制和原因的理解。

2.2 土壤水分和矿物

2.2.1 土壤水分对吸附的影响 土壤水分对 VCHs 吸附行为的影响主要通过抑制土壤矿物表面吸附起作用。土壤矿物表面含有大量亲水性集团(表面张力和表面羟基约束的集团),自然环境中水分子常以配位共价键或氢键在矿物表面形成配位水,这会极大地抑制 VCHs 在矿物表面的吸附^[30]。例如,Ong 等则发现 TCE 在风干土壤上的吸附量比烘干土壤低很多^[29];Kobayashi 等发现干燥土壤的 VCHs 吸附量比湿润土壤吸附量要高几个数量级^[36]。一般地,水分对 VCHs 在土壤的吸附影响可分为 3 类:在极低含水率下,VCHs 在矿物表面的气-固吸附起主导作用,与土壤比表面积成正相关;在中等湿度时,VCHs 在气-液-固三相间存在分配平衡,且吸附能力随着含水量增加而急剧减少,当含水量达到一定值时趋于稳定;而在水饱和条件时,矿物表面大多被水占据,VCHs 先在水相中溶解,随后吸附于土壤颗粒表面。图 4 描述了土壤含水量与吸附系数的关系。

2.2.2 土壤矿物对吸附的影响 VCHs 在土壤矿物的吸附点位主要包括矿物外表面,膨胀的黏土界层表面和矿物孔隙内表面^[6]。在有机碳含量极低($\leq 0.2\%$)的土壤中,矿物的微孔结构对 VCHs 的吸附起着重要作用^[41-42]。Cheng 等发现土壤矿物中的微孔(内径 ≤ 2 nm)即使在饱和条件下也可以强烈吸附并缓慢释放 VCHs,认为微孔吸附量由微孔总体积和微孔的疏水性决定^[43]。疏水性微孔是以亲水性基团的稀疏分布为特征的一类微孔,和水分子有极弱的作用力,在真空或加热条件下水分子

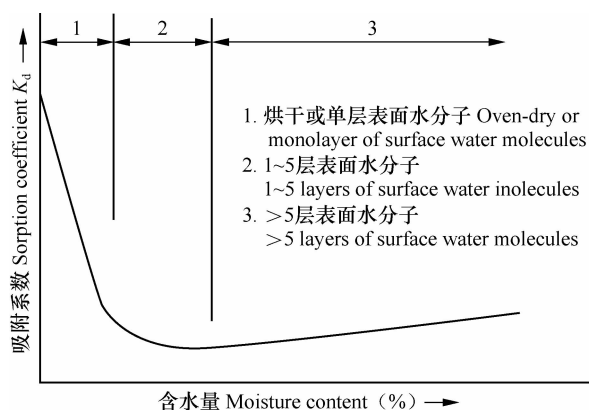


图 4 含水量对土壤吸附气相 VCHs 的影响^[29]

Fig. 4 Vapor phase sorption as a function of moisture content^[29]

容易脱离,可以大量凝缩 VCHs 分子。Aringhieri 指出地质吸附剂的微孔结构主要存在于黏土矿物中^[44],而黏土矿物是土壤组成的重要成分。可见,土壤矿物对 VCHs 的吸附是非平衡吸附的重要原因。

土壤是由各类矿物颗粒和复杂有机聚合物组成的异质性混合物,土壤成分的结构和化学性质是决定土壤吸附特性的根本原因,目前尚缺少对土壤成分的物化性质直接定量的研究。最近 Cheng 等利用原子力显微镜研究土壤颗粒表面的疏水性,对矿物表面附着的 SOC 的分布特性进行了定性分析^[45],为研究土壤吸附特性提供了一种新的研究手段,有利于理解土壤成分与 VCHs 等污染物的相互作用。

2.3 挥发性氯代烃的理化性质对吸附的影响

有机污染物的吸附行为首先是由其自身性质决定的^[46]。VCHs 的性质如分子极性、溶解度、分子体积、疏水性等都会影响其吸附行为。Chiou 和 Kile 研究了土壤有机碳对不同极性有机气体的吸附能力,发现极性的甲醇较弱极性的 CT、TCE、苯等的吸附量大一个数量级^[47]。可见,极性作用和 H 键的形成在土壤有机碳吸附极性分子(甲醇、水等)过程中起着重要作用,而非极性分子(CT、TCE、苯等)在吸附时非极性分子间作用力相对较小,这导致了同类有机碳对不同极性 VCHs 吸附能力产生巨大差异。Werth 等通过对 TCE 的吸附研究,指出 VCHs 的分子体积与土壤微孔几何尺寸越接近,吸附性能受 VCHs 的特性影响越大^[41]。Endo 等用正构烷烃和环烷烃作分子探针研究各类 SOC 的吸附特性,发现致密的碳素物质的吸附程度与吸附质分子的三维结构密切相关^[48]。

近年来,很多研究者利用有机物的线性自由能关系(Linear free energy relationships, LFERs)研究有机污染物的 K_{oc} 值。例如,多年来利用单因子 LFERs(正辛醇-水分配系数或水溶解度)估计有机物的 $\text{Log}K_{oc}$ 值能很好地预测非极性或弱极性 VCHs 的土壤吸附量^[49];Goss 等为了克服单因子 LFERs 不能预测极性分子的缺陷,提出了多因子 LFERs 并得到了广泛应用^[50]。Endo 等^[21]、Zhu 等^[51]用多因子 LFERs 估算 VCHs 的分配系数 K_d ,解释了随浓度变化的非线性吸附行为。Endo 等^[52]基于 LFERs 的分子探针方法研究了在不同浓度溶液中 SOC 吸附行为的差异性,并量化了导致此现象的分子间相互作用,第一次成功应用多因子 LFERs 预测了 SOC 在环境相关的较低浓度下的 $\text{Log}K_{oc}$ 值。

通过对比研究 VCHs 在土壤中的 LFERs,可以定量分析 $\text{Log}K_{oc}$ 值,进而确定土壤成分和 VCHs 性质对吸附的影响。Faria 等最近研究发现:在较高浓度下(接近于水溶解度)用单因子 LFERs 和多因子 LFERs 均能够很好地预测 K_{oc} 值,但在低浓度时预测结果与实测值偏差较大,且氯苯类在土壤的吸附与 SOC 的芳烃含量呈显著相关^[53]。目前,基于多因子 LFERs 理论研究有机污染物的吸附系数等取得了很多的研究成果,而国内的相关研究尚未开展,值得借鉴。

2.4 其他因素的影响

温度等环境因素对 VCHs 的吸附行为也有一定的影响。Chiou 等发现有机化合物的吸附系数与水溶解度呈负相关^[5]。对于多数溶解度随温度升高的有机化合物,吸附系数 K_d 随温度升高而减小。自然环境下,表层土壤的温度差异变化很大,对 VCHs 水溶解度和蒸汽压影响较大,温度升高会加大分子动能,促进扩散行为,对土壤吸附行为有一定影响。

此外,地下环境中土著微生物的降解作用会影响 VCHs 在土壤各相间的分布,土壤团聚体或颗粒在沉积或风化过程中可能会包裹少量 SOC,这些 SOC 就不能够吸附 VCHs。Holmén 和 Gschwend 证明了岩龄在 $10^4 \sim 10^7$ 年间的石英砂吸附能力相差很大,并解释偏差是由矿物相包覆微量有机碳造成的^[54]。在长时间污染的土壤中可能会有污染物随 SOC 或黏土矿物一同被包裹,被包裹的污染物很难脱离,是污染物老化的表现形式之一,同样也是导致慢解吸现象的原因之一^[6]。

3 结 语

本文简要评述了 VCHs 在非饱和带土壤的相间分布特性及其吸附机制,分析了影响 VCHs 在土壤中吸附的多种因素。目前,对 VCHs 的迁移运动、锁定/老化等行为有了一定的认识^[7,12,55],但总体而言对土壤的 VCHs 污染基础研究不足,以下方面还有待加强:

1)我国土壤类型地域差异很大,VCHs 等污染物在我国典型土壤中的吸附特性没有完全把握,因此应加强 VCHs 等污染物在我国典型土壤中的吸附行为等基础研究,并建立适合我国土壤特性的预测模型。

2)虽然已有模型可以估算土壤在不同条件下的 VCHs 吸附量,但关于 SOC 和土壤矿物对 VCHs 的吸附机制还停留在假设阶段,有必要利用核磁共振、扫描电镜、原子力显微镜等科学仪器深入研究,以确定 VCHs 在土壤中的具体存在形式,进而更好地理解 VCHs 在土壤中的吸附机制,明确非理想吸附的根本原因。

3)VCHs 污染土壤的相关研究多数为实验室模拟实验,而污染土壤环境与实验模拟存在较大差异,例如:短期模拟实验测定的分配系数 K_d 值往往与用长期污染土壤测定的结果(原状土柱解吸实验)存在较大偏差^[56],因此要将实验室模拟成果应用于实际污染场地,必须加强污染场地的污染特性研究,将实验室模拟与实际污染场地结合起来。

土壤/地下水污染具有隐蔽性与滞后性、累积性与地域性、不可逆转性、治理难且周期长^[57]。近年来开展的一些土壤地下水污染调查显示我国有些地区的土壤、地下水 VCHs 污染已十分严重,时刻威胁着人们的健康安全^[58]。然而现场修复工作开展得并不多,在我国这是一个相对较新的领域,基础研究相对不足是制约污染修复的重要原因,因此未来要加大对相关方面的研究才能为有效污染修复打下基础。

参 考 文 献

[1] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for trichloroethylene. Atlanta, GA: US Department of Health & Human Services, 2003

[2] Kobayashi T. Study of vapor extraction method for purifying volatile chlorinated organic compounds contaminated soil. Japan: Yokohama National University, 2004

[3] 张达政,陈鸿汉,李海明,等. 浅层地下水卤代烃污染初步研究. 中国地质, 2002, 29(3): 326—329. Zhang D Z, Chen H

H, Li H M, et al. Halogenated hydrocarbon contaminants in shallow groundwater (In Chinese). *Geology in China*, 2002, 29(3): 326—329

[4] Chiou C T, Kile D E. Contaminant sorption by soil and bed sediment—Is there a difference? U. S. Geological Survey Fact Sheet 087-00, 2000 [2010 - 10 - 08]. <http://toxics.usgs.gov/pubs/FS-087-00/>.

[5] Chiou C T, Peters L J, Freed V H. A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds. *Science*, 1979, 206: 831—832

[6] Luthy R G, Aiken G R, Brusseau M L, et al. Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. *Environ Sci Technol*, 1997, 31(12): 3341—3347

[7] 胡荣,樊耀波,王敏健. 影响有机污染物在土壤中的迁移,转化行为的因素. 环境科学进展, 1999, 7(5): 14—22. Hu X, Fan Y B, Wang M J. Factors affecting behavior and fate of organic pollutants in soil (In Chinese). *Advances in Environmental Science*, 1999, 7(5): 14—22

[8] 何江涛,李焯,刘石,等. 浅层地下水氯代烃污染的天然生物降解. 环境科学, 2005, 26(2): 121—125. He J T, Li Y, Liu S, et al. Chlorinate solvents natural biodegradation in shallow groundwater (In Chinese). *Environmental Science*, 2005, 26(2): 121—125

[9] 彭胜,陈家军,王红旗. 挥发性有机污染物在土壤中的运移机制与模型. 土壤学报, 2001, 38(3): 315—323. Peng S, Chen J J, Wang H Q. The Mechanisms and models of volatile contaminants transporting in soils (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2001, 38(3): 315—323

[10] 刘明柱. 氯代烃在浅层地下水中运移转化的数值模拟研究. 北京: 中国地质大学, 2002. Liu M Z. Study on numerical simulation of migration and transformation of chlorinated hydrocarbon in shallow groundwater (In Chinese). Beijing: China University of Geosciences, 2002

[11] 朱自伟,李伟民,焦斌权. 环境科学中的渗流力学问题. 重庆建筑大学学报, 2005, 27(4): 71—73. Zhu Z W, Li W M, Jiao B Q. Discussion on the percolating flow mechanics problems in the field of environmental science (In Chinese). *Journal of Chongqing Jianzhu University*, 2005, 27(4): 71—73

[12] 李晓军,李培军,蒯昕. 土壤中难降解有机污染物锁定机理研究进展. 应用生态学报, 2007, 18(7): 1624—1630. Li X J, Li P J, Lin X. Research advances in sequestration mechanisms of hardly biodegradable organic contaminants in soil (In Chinese). *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2007, 18(7): 1624—1630

[13] 扬基峰,应光国,赵建亮,等. 黑碳对污染物环境地球化学过程的影响. 生态环境, 2008, 17(14): 1685—1689. Yang J F, Ying G G, Zhao J L, et al. Advance in research on the influence of black carbon on the environmental geochemistry processes of environmental contaminants (In Chinese). *Ecology and Environment*, 2008, 17(14): 1685—1689

[14] 张金利,栾茂田,杨庆. CCL 非线性吸附特性及孔隙率变化对污染物运移影响分析. 大连理工大学学报, 2008, 48(4): 557—563. Zhang J L, Luan M T, Yang Q. Numerical analysis

- for contaminant transport in variable porosity of porous medium with nonlinear sorption in CCL (In Chinese). Journal of Dalian University of Technology, 2008, 48(4): 557—563
- [15] Corps of Engineers Washington DC. Engineering and design: Soil vapor extraction and bioventing. 2002, Chapter2: 5 [2010 - 10 - 08]. <http://140.194.76.129/publications/eng-manuals/em1110-1-4001/toc.htm>
- [16] Chen X, Jawitz J W. Convergence of DNAPL source strength functions with site age. Environ Sci Technol, 2009, 43(24): 9 374—9 379
- [17] Weber W J Jr, McGinley P M, Katz L E. Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts, models and effects on contaminant fate and transport. Water Res, 1992, 25(5): 499—528
- [18] Brusseau, M L, Rao P S C. Sorption nonideality during organic contaminant transport in porous media. Environ Control, 1989, 19(1): 33—99
- [19] Culver T B, Brown R A, Smith J A. Rate-limited sorption and desorption of 1,2-dichlorobenzene to a natural sand soil column. Environ Sci Technol, 2000, 34(12): 2 446—2 452
- [20] Xing B S, Pignatello J J, Gigliotti B. Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents. Environ Sci Technol, 1996, 30(8): 2 432—2 440
- [21] Endo S, Grathwohl P, Haderlein S B, et al. Compound-specific factors influencing sorption nonlinearity in natural organic matter. Environ Sci Technol, 2008, 42(16): 5 897—5 903
- [22] Weber W J Jr, LeBoeuf E J, Young T M, et al. Contaminant interactions with geosorbent organic matter: Insights drawn from polymer sciences. Water Res, 2001, 35(4): 853—868
- [23] Pignatello J J, Lu Y F, LeBoeuf E J, et al. Nonlinear and competitive sorption of apolar compounds in black carbon-free natural organic materials. J Environ Qual, 2006, 35(4): 1 049—1 059
- [24] Allen-King R M, Grathwohl P, Ball W P. New modeling paradigms for the sorption of hydrophobic organic chemicals to heterogeneous carbonaceous matter in soils, sediments, and rocks. Adv Water Resour, 2002, 25(8/12): 985—1 016
- [25] Accardi-Dey A M, Gschwend P W. Reinterpreting literature sorption data considering both absorption into organic carbon and adsorption onto black carbon. Environ Sci Technol, 2003, 37(1): 99—106
- [26] Huang H C, Lee J F, Lee C K, et al. The structural and sorptive characteristics of high-surface-area carbonaceous material (HSACM) in soils. J Haz Mat, 2006, 138(3): 485—492
- [27] Xia G S, Pignatello J J. Detailed sorption isotherms of polar and apolar compounds in a high-organic soil. Environ Sci Technol, 2001, 35(1): 84—94
- [28] Shi X, Ji L L, Zhu D Q. Investigating roles of organic and inorganic soil components in sorption of polar and nonpolar aromatic compounds. Environ Pollution, 2010, 158(1): 319—324
- [29] Ong S K, Lion L W. Mechanisms for trichloroethylene vapor sorption onto soil minerals. J Environ Qual, 1991, 20(1): 180—188
- [30] Unger D R, Lam T T, Schaefer C E, et al. Predicting the effect of moisture on vapor-phase sorption of volatile organic compounds to soils. Environ Sci Technol, 1996, 30(4): 1 081—1 091
- [31] Pennell K D, Dean Rhue R, Rao Suresh C P, et al. Vapor-phase sorption of p-xylene and water on soils and clay minerals. Environ Sci Technol, 1992, 26(4): 756—763
- [32] 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(6): 1 645—1 649
- [33] Chorover J, Brusseau M L. Chapter 4 Kinetics of sorption-desorption // Brantley S L, Kubicki J D, White A F. Kinetics of water-rock interaction. New York, USA: Springer, 2008: 109—110
- [34] Grathwohl P. Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: Implications on K_{oc} correlations. Environ Sci Technol, 1990, 24(11): 1 687—1 693
- [35] Cornelissen G, Gustafsson Ö, Bucheli T D, et al. Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: Mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation. Environ Sci Technol, 2005, 39(18): 6 881—6 895
- [36] Kobayashi T, Shimizu Y, Urano K. Estimation of adsorbed amounts of volatile organic compounds to wet soil based on the properties of the compounds and soils. Sci Total Environ, 2003, 301(1/3): 215—223
- [37] Kile D E, Chiou C T, Zhou H D, et al. Partition of nonpolar organic pollutants from water to soil and sediment organic matters. Environ Sci Technol, 1995, 29(5): 1 401—1 406
- [38] Weber W J Jr, McGinley 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(10): 1 955—1 962
- [39] Jeong S, Wander M M, Grathwohl P, et al. The role of condensed carbonaceous materials on the sorption of hydrophobic organic contaminants in subsurface sediments. Environ Sci Technol, 2008, 42(5): 1 458—1 464
- [40] 邢宝山, 宋春雨, 刘晓冰. 土壤有机污染物非理想吸附研究的理论与方法. 土壤与环境, 2002, 11(2): 144—151. Xing B S, Song C Y, Liu X B. The theories and methods of the research on imperfect adsorption of soil organic pollutants (In Chinese). Soil and Environmental Sciences, 2002, 11(2): 144—151
- [41] Werth C J, Reinhard M. Effects of temperature on trichloroethylene desorption from silica gel and natural sediments. 1. Isotherms. Environ Sci Technol, 1997, 31(3): 689—696
- [42] Werth C J, Reinhard M. Effects of temperature on trichloroethylene desorption from silica gel and natural sediments. 2. Kinetics. Environ Sci Technol, 1997, 31(3): 697—703
- [43] Cheng H F, Reinhard M. Sorption of trichloroethylene in hydrophobic micropores of dealuminated Y zeolites and natural minerals. Environ Sci Technol, 2006, 40(24): 7 694—7 701
- [44] Aringhieri R. Nanoporosity characteristics of some natural clay minerals and soils. Clay Miner, 2004, 52(6): 700—704
- [45] Cheng S Y, Robert B, Stefan H D, et al. Investigation of surface properties of soil particles and model materials with contrasting

- hydrophobicity using atomic force microscopy. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(17): 6 500—6 506
- [46] Peterson M S, Lion L W, Shoemaker C A. Influence of vapor-phase sorption and diffusion on the fate of trichloroethylene in an unsaturated aquifer system. *Environ Sci Technol*, 1988, 22(5): 571—578
- [47] Chiou C T, Kile D E. Effects of polar and nonpolar groups on the solubility of organic compounds in soil organic matter. *Environ Sci Technol*, 1994, 28(6): 1 139—1 144
- [48] Endo S, Grathwohl P, Haderlein S B, et al. Characterization of sorbent properties of soil organic matter and carbonaceous geosorbents using *n*-alkanes and cycloalkanes as molecular probes. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(2): 393—400
- [49] Nguyen T H, Goss K U, Ball W P. Polyparameter linear free energy relationships for estimating the equilibrium partition of organic compounds between water and the natural organic matter in soils and sediments. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(4): 913—924
- [50] Goss K-U, Schwarzenbach R P. Linear free energy relationships used to evaluate equilibrium partitioning of organic compounds. *Environ Sci Technol*, 2001, 35(1): 1—9
- [51] Zhu D Q, Pignatello J J. A concentration-dependent multi-term linear free energy relationship for sorption of organic compounds to soils based on the hexadecane dilute-solution reference state. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(22): 8 817—8 828
- [52] Endo S, Grathwohl P, Haderlein S B, et al. LFERs for soil organic carbon-water distribution coefficients (K_{oc}) at environmentally relevant sorbate concentrations. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(9): 3 094—3 100
- [53] Faria I R, Young T M. Comparing linear free energy relationships for organic chemicals in soils: Effects of soil and solute properties. *Environ Sci Technol*, 2010, 44(18): 6 971—6 977
- [54] Holmén B A, Gschwend P M. Estimating sorption rates of hydrophobic organic compounds in iron oxide- and aluminosilicate clay-coated aquifer sands. *Environ Sci Technol*, 1996, 31(1): 105—113
- [55] 赵青, 李培军. 有机污染物在土壤中老化行为的研究进展. *生态学杂志*, 2008, 27(3): 476—479. Zhao Q, Li P J. Research progress in aging behaviors of soil organic pollutants (In Chinese). *Chinese Journal of Ecology*, 2008, 27(3): 476—479
- [56] Riley R G, Szecsody J E, Sklarew D S, et al. Desorption behavior of carbon tetrachloride and chloroform in contaminated low organic carbon aquifer sediments. *Chemosphere*, 2010, 79(8): 807—813
- [57] 孙铁珩, 李培军, 周启星. 土壤污染形成机理与修复技术. 北京: 科学出版社, 2005: 2-3. Sun T H, Li P J, Zhou Q X. Mechanisms of soil pollution and remedial technologies (In Chinese). Beijing: Science Press, 2005: 2-3
- [58] 中国地质调查局. 全国地下水污染调查评价工作进展. 2008 [2010-10-08]. China Geological Survey. Working progress of the nationwide groundwater pollution investigation and assessment (In Chinese). 2008 [2010-10-08]. <http://water.cgs.gov.cn/web/xmjz/xmjzy/dgxmjz/index.html>

A REVIEW OF STUDIES ON SORPTION BEHAVIORS OF VOLATILE CHLORINATED HYDROCARBONS IN NATURAL SOIL

Liu Rui^{1,2} Meng Fanyong² Wen Xiaogang³ Chen Lijun^{1,2,4†} Zhang Yongming²

(1 Key Laboratory for Water Science and Technology of Zhejiang Province, Yangtze Delta Region Institute of Tsinghua University, Jiaxing, Zhejiang 314006, China)

(2 Institute of Ecology and Environment, Yangtze Delta Region Institute of Tsinghua University, Jiaxing, Zhejiang 314006, China)

(3 Mechanical & Electrical Engineering College, Jiaxing University, Jiaxing, Zhejiang 314001, China)

(4 Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract Volatile chlorinated hydrocarbons (VCHs) are common pollutants in industrial polluted sites, existing in aqueous phase, gaseous phase, solid phase or the form of dense non-aqueous phase liquids (DNAPL), in unsaturated zones of the soil, forming a dynamic equilibrium system. The sorption of VCHs by the soil not only influences concentration of the pollutants in the soil, but also affects substantially migration and fate of VCHs. Understanding the mechanisms of VCHs sorption by the soil may help predict their concentrations in the soil, optimize the parameters of pertinent models, and guide remediation and management of the contaminated soil. A review is presented to summarize characteristics of the distribution of VCHs between these phases in soils of unsaturated zones, their sorption mechanisms as well as their affecting factors, and to elaborate in particular influences of soil organic carbon, minerals, and soil water on their sorption. Meanwhile, existent problems are pointed out in the current researches and an outlook is described of the future researches.

Key words Volatile chlorinated hydrocarbons; Unsaturated zone; Soil pollution; Sorption