

DOI: 10.11766/trxb201808100412

紫色土干湿交替条件下邻苯二甲酸二甲酯 迁移释放研究*

易平^{1, 2} 曾微^{1, 3} 罗萌^{1, 2} 方丹丹^{1, 2} 王强^{1, 2†}

(1 西南大学资源环境学院, 重庆 400716)

(2 重庆市农业资源与环境研究重点实验室, 重庆 400716)

(3 重庆盛雅环保咨询有限公司, 重庆 404100)

摘要 以三峡库区消落带典型土壤(紫色土)为对象, 探讨消落带干湿交替过程中邻苯二甲酸二甲酯(DMP)在上覆水-间隙水-土壤之间的迁移释放特征。结果表明: 土壤中DMP含量在两次淹水初期(0~2 d)明显下降, 从第3天有反弹增高的趋势; 间隙水、上覆水中DMP浓度总体呈现出微弱的增加、降低、再增加、再降低的振荡变化; 两次落干初期(0~1 d), 土壤中DMP均有不同程度的上升, 在2~4 d有不同程度的下降, 8~20 d时基本稳定在同一水平。土壤中初始DMP含量10~100 mg·kg⁻¹淹水后在三相间的迁移释放趋势相似, 然而当土壤初始DMP含量增加至200 mg·kg⁻¹后, 上覆水DMP含量出现了与其他三组不同的变化趋势, 三相间DMP的分配波动更大。准二级动力学方程可以很好地描述间隙水和上覆水中DMP向土壤中迁移的过程, 相关性分析表明, 间隙水和上覆水DMP浓度存在显著正相关的关系($P < 0.05$), 而土壤与间隙水中DMP浓度呈现较弱的负相关。

关键词 邻苯二甲酸二甲酯; 干湿交替; 迁移释放; 三峡库区

中图分类号 X53 **文献标识码** A

邻苯二甲酸酯类物质(简称PAEs), 又名酞酸酯^[1], 广泛用作各种产品中的添加剂和增塑剂, 以提高柔韧性和耐久性^[2]。其不仅是一类重要的环境激素类化合物, 也是一类持久性有机污染物^[3]。PAEs不能与聚合物基质共价结合^[4], 大量的PAEs逐渐释放到环境后需要极长时间才能降解, 生物积累性极强, 已成为水体、大气和土壤中重要的环境优先污染物^[5]。PAEs具有致畸、致突变和生殖发育毒性, 对身体的一些组织和器官有潜在的不利影响, 受到欧盟理事会、美国国会和许多国家政府部门的监管^[6]。大量研究表明, 较低分

子量的PAEs, 如DMP是有毒的^[7]。农业生产中由于大量的农药、农膜的使用导致DMP在土壤环境中的检出率较高^[8]。美国环保署已将邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DBP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DnOP)等六种PAEs列为优先控制的有毒污染物^[9]。

三峡工程是一项举世瞩目的水力水电工程, 每年均会由于水位周期性涨落形成400多平方米的消落带^[10], 消落带中无论物质还是能量变化均十分活跃, 成为水体中污染物质的源和汇, 影响着水体污染物质的含量和行为。三峡库区

* 国家重点研发计划重点专项项目(2017YFD0801000)与西南大学生态学重点学科“211工程”建设项目共同资助 Supported by the National Key Research and Development Program of China (No. 2017YFD0801000) and the Southwest University's Key Discipline of Ecology “211 Project”

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: wqiang0496@aliyun.com

作者简介: 易平(1997—), 女, 重庆云阳人, 硕士, 主要从事环境科学与工程研究。E-mail: 2541786407@qq.com

收稿日期: 2018-08-10; 收到修改稿日期: 2018-12-28; 优先数字出版日期(www.cnki.net): 2019-04-03

丰水期和枯水期7个断面的检测结果显示PAEs检出率均为100%^[11], 库区沉积物及消落带也检出了较高含量的PAEs, 例如长江武汉段干流沉积物中 Σ PAEs在丰水期、枯水期的浓度范围为151.7~450.0 mg·kg⁻¹和76.3~275.9 mg·kg⁻¹, 其中DMP、DBP浓度分别达到0.1~2.24 mg·kg⁻¹和11.7~246.0 mg·kg⁻¹^[12], 而重庆段2016年底泥中 Σ PAEs为1.93~347.34 mg·kg⁻¹, 水体中 Σ PAEs浓度范围为1.22~2.88 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[13]。可见三峡库区部分水体PAEs已经超过了美国华盛顿州的警戒标准, 对人体已具有一定的健康风险^[14]。消落带周期性干-湿交替条件对土壤氮^[15]、磷^[16]、重金属^[17]迁移转化已有不少研究, 但消落带周期性干-湿交替条件PAEs迁移释放的影响国内外研究极少, 只有杜娴^[18]、杨志丹^[19]等少数人讨论了PAEs总量和DBP在三峡库区消落带环境中的行为, 迄今尚未见消落带土壤在淹水-落干周期性变换过程中土壤作为PAEs源或汇的研究。在库区水位涨落的不同阶段, 消落带土壤上覆水条件差异极大, 土壤性质变化方向和过程亦不同, 必然会影响到PAEs在土壤中的释放、转化等过程, 水体、沉积物中的PAEs来自哪里、去向何方关系到库区水质安全。了解PAEs在消落带的迁移释放过程是防治库区水体有机污染必须解决的关键科学问题。本研究以三峡库区消落带典型土壤-紫色土为研究对象, 采用“淹水-落干-再淹水-再落干”模式探讨消落带干湿交替过程中DMP在上覆水-间

隙水-土壤之间的迁移释放特征, 其成果可以为大型水库消落带在土、水环境PAEs控制等方面提供指导。

1 材料与方法

1.1 主要试剂及仪器设备

DMP(分析纯, 含量>99.5%, 成都市科龙化工试剂厂), 甲醇(色谱纯, 美国Tedia公司), 氯化钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 二氯甲烷、正己烷、丙酮(分析纯, 成都科龙化工试剂厂)。

电热恒温鼓风干燥箱(上海齐欣科学仪器有限公司, DHG-9240A), 高效液相色谱仪(日本岛津, LC-20AT), 可见紫外检测器(日本岛津, SPD-20AL), 色谱柱(日本岛津, Inertsil ODS-SP), 循环水式真空泵(巩义市英峪予华仪器厂, SHZ-D), 卧式转换型冷冻箱(河南新飞电器有限公司, BC/BD-386GA)。

1.2 土样的制备

根据三峡库区消落带的分布特征和典型性的研究区, 采集了重庆开州170 m高程的消落带区域表层1~4 cm土壤作为供试土样, 土壤类型为紫色土, 供试土壤中的DMP含量低于检测限。于2015年9月采集土样, 除去杂质、石块、树根、落叶等杂物, 经自然风干, 粉碎后过2 mm筛, 存于玻璃罐中备用, 其理化性质见表1。

表1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of the soil in the study

土壤类型 Soil type	采样点 Sampling site	pH	有机质 Organic matter/(g·kg ⁻¹)	全磷 Total phosphorus/(mg·kg ⁻¹)	CEC /(cmol·kg ⁻¹)
紫色土 Purple soil	开州 Kai County	8.85	8.91	315.76	5.85

参考长江干流沉积相、消落带中的DMP含量并适当放大设置一定浓度梯度的DMP污染土壤样品: 准确称取DMP标准品和供试土样, 将DMP溶于纯水, 纯水中可加入少量甲醇增加其溶解度, 然后将DMP溶液与土样充分混匀后放入玻璃瓶中陈化20 d得到计算值为10~200 mg·kg⁻¹浓度的DMP污染土样。

1.3 试验设计

干湿交替试验装置参照杨志丹^[19]所用试验装置并作适当的改进。称取含初始含量100 mg·kg⁻¹ DMP的污染紫色土样300 g, 平铺于直径10.6 cm、高18.5 cm的广口玻璃瓶内, 按照水土比约为3:1比例^[24], 以虹吸法缓慢加入模拟江水800 mL, 静置进行淹水试验。在淹水试验结束后以虹吸法排干

上覆水,进行落干试验。干湿交替试验整个周期为80 d,第一次覆水时间为20 d,落干时间为20 d,如此反复2次,期间温度控制在室温,自然光照射。模拟江水参照张金洋^[21]配置,pH为8.04,电导率为 $41.7 \mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$,溶解氧为 $3.19 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。分别在覆水1、2、4、8、16、20 d,落干1、2、4、8、16、20 d,取上覆水样、间隙水样以及土壤样品进行DMP含量测定,研究干湿交替过程土-水界面中DMP迁移释放特征。试验平行3次。

另称取1.2节制备的DMP初始浓度分别为10、40、100、200 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的污染紫色土样,然后按照上述方法进行周期性干湿交替试验,研究土壤中DMP初始含量变化对周期性干湿交替不同阶段土壤中DMP土-水界面迁移释放的影响。试验平行3次。

1.4 样品采集与分析测定方法

样品采集方法:(1)上覆水样:采集样品时,注射器从距土-水界面3 cm处取水样50 mL储存在4 °C冰箱中,48 h内进行前处理,为了抑制微生物的降解活动,在上覆水中添加0.05% NaN_3 溶液;(2)间隙水样:水样采集完毕后,倾去上覆水,取土层表面1~3 cm的土样,离心取得间隙水,同样添加0.05% NaN_3 溶液;(3)土壤样品:离心后,将一部分土样放入冷冻干燥机进行冷冻干燥,干燥后的土样保存在-20 °C冰箱中,40 d内进行前处理。另一部分土样测定土壤含水率。所有样品的采集均为破坏性采样,即完成某一时期的上覆水、间隙水和土壤采集后,样品不再使用。

样品前处理方法:(1)水样前处理方法参照U.S.EPA Method 3510^[22],液-液萃取方式进行水样的萃取。(2)土壤前处理方法参照马燕玲等^[23]采用超声波提取方法,将提取液离心5 min ($4\ 000 \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 20 °C),用0.45 μm 的滤膜真空抽滤收集滤液,60 °C恒温水浴蒸发至近干,用甲醇定容,过0.22 μm 有机滤膜后上机检测,淹水处理前的土壤也按上述方法测定初始浓度。

DMP检测条件:采用日本岛津LC-20AT高效液相色谱仪对样品中DMP进行测定,仪器运行参数参照文献^[24],DMP的检出限为 $0.020 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,精密密度为0.33%~1.15%,加标回收率

在79.90%~103.74%,符合试验准确度、精密密度要求。

1.5 数据处理

试验数据应用Excel 2007、SPSS 22、Origin Pro8.5.1等软件进行处理和分析。

2 结果与讨论

2.1 干湿交替过程对DMP迁移释放特征的影响

图1a表示在土壤中添加DMP初始浓度为100 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,干湿交替试验期间土壤中DMP含量随淹水时间的变化趋势。从图1可知,第一次淹水初期(0~2 d),土壤中DMP含量出现明显下降,第1天降至 $55.86 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,第2天仅为 $16.59 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。在淹水初期,由于土-水界面、液-液界面的浓度差,土壤中的DMP会快速释放至间隙水中,土壤中DMP的释放是间隙水中DMP的重要来源。但从淹水第3天开始,土壤中的DMP含量有反弹增高的趋势。第二次淹水期间土壤中DMP含量变化趋势与第一次相似,只是不如第一次剧烈。两次淹水土壤中DMP迁移释放过程呈现出在初始阶段释放速度较快,而后释放速度减慢的特点,这与六氯苯的释放规律一致^[25]。

两次落干初期(20~21 d和60~61 d)土壤中DMP含量均有不同程度的上升,此时土壤含水率均在20%左右。落干初期,上覆水和间隙水中存在大量的DMP,由于水分的快速蒸发,间隙水中DMP向土壤表面或土壤内部空隙聚集,与土壤中的有机质、无机矿物等结合,导致土壤中DMP含量上升。而两次落干的2~4 d,土壤中DMP含量均有不同程度的下降。这可能是因为落干初期DMP从间隙水迁移至土壤中的量达到饱和,随后伴随大量的间隙水挥发,落干期间土壤表面与空气接触面积增大,因此间隙水挥发时可能带走其中的部分DMP,造成两次落干2~4 d土壤DMP含量下降。从落干期的第8天开始,土壤中DMP基本稳定在同一水平。值得注意的是由于反应体系为敞开体系,微量的DMP可能通过水相的挥发进入空气中,因而在水相和气相间存在扩散通量,但由于DMP的蒸汽压常数极低,仅为 4.2×10^{-3} ,所以水相与气相间的扩散通量应该较低。

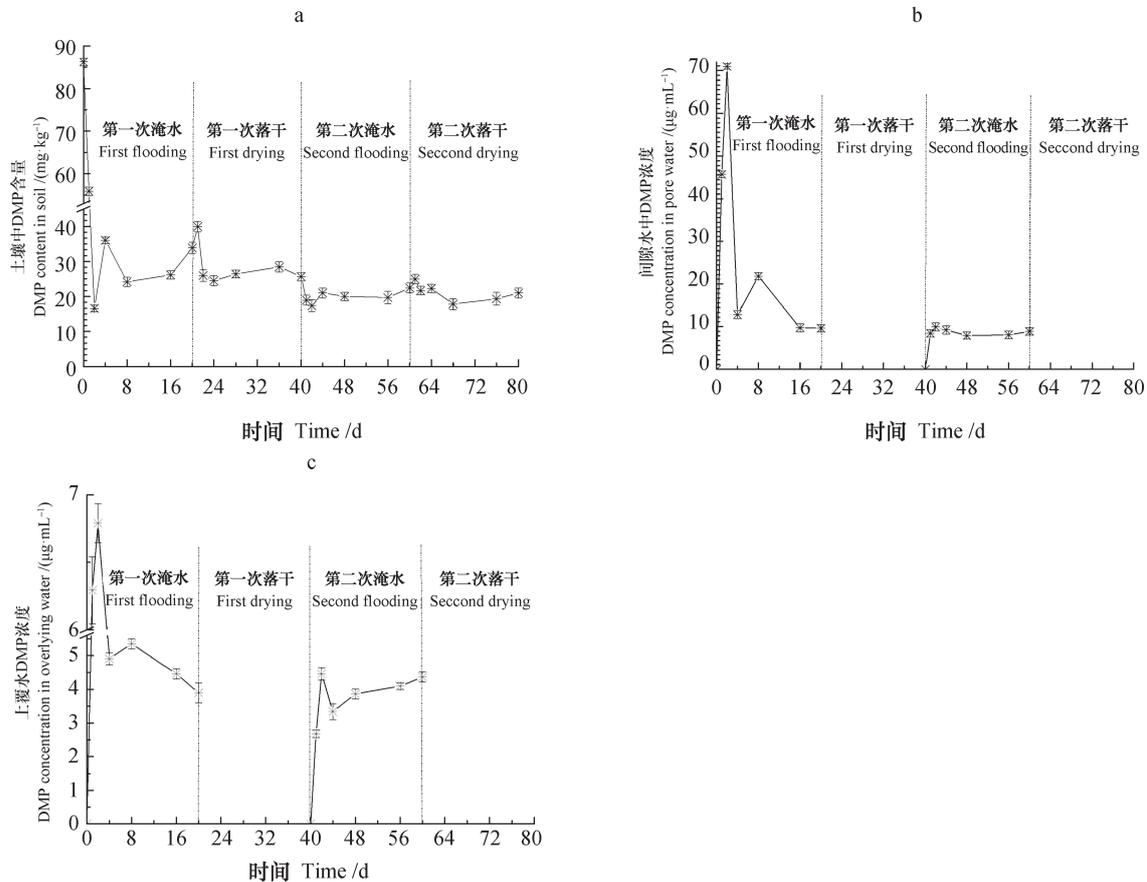


图1 干湿交替期间DMP在土壤 (a)、间隙水 (b)、上覆水 (c) 中迁移释放特征

Fig. 1 Migration and release characteristics of DMP in soil (a), pore water (b), and overlying water (c) during dry-wet alternations

图1b表示周期性干湿交替期间，间隙水中DMP浓度随时间的变化趋势。第一次淹水初期（0~2 d），间隙水中DMP浓度快速升高，第2天达到最大浓度 $71.00 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ，在2~4 d又大幅度下跌至 $12.82 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ，在4~8 d浓度小幅度增加至 $21.83 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ，8~16 d又降低至 $9.72 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ，最后在16~20 d浓度趋于稳定。结合土壤中DMP浓度的变化特征，可以推测土壤与间隙水之间DMP可能存在解吸（释放）-吸附-再解吸（释放）-再吸附的机制，出现了DMP分子在两相间的振荡分配。而且第一次淹水期间，解吸-吸附阶段（0~4 d）的振幅远远大于再解吸-再吸附阶段（4~16 d）。第二次淹水期间，土壤与间隙水间的DMP迁移与第一次淹水基本相似，只是间隙水中DMP浓度只出现了一次振荡分配现象（0~8 d），在淹水第8天左右便达到基本稳定。可能是由于第二次淹水期间土壤与间隙水中的DMP含量相对较低，DMP与土壤中颗粒物、有机质等的吸附作用也相

对稳定，其在两相间的振幅不如第一次淹水剧烈，经历小幅度的释放-吸附后便很快趋于稳定，这与杨志丹^[19]的研究结果相似。总体上，DMP在间隙水中迁移变化过程是逐步趋于稳定的，DMP的短链结构并未使其在土-水界面的迁移转化中呈现快速稳定状态，而是需要通过反复的分配才最终达到平衡。

如图1c所示，在第一次淹水期间，上覆水中DMP浓度总体呈现出增加、降低、再增加、再降低的振荡变化，在淹水后期DMP浓度逐渐趋于稳定。第二次淹水期间上覆水中DMP浓度在 $0\sim 4.46 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 范围内变化，幅度不大，总体呈现出微弱的增加、降低、再增加，最后趋于稳定的特征；第二次淹水在淹水前期0~8 d和第一次淹水上覆水中DMP浓度变化趋势相似，且均在第2天达到最大浓度，但不同的是，第二次淹水第8天左右体系便基本达稳定状态，与第二次淹水间隙水的平衡时间一致，说明第二次淹水时土-水体系、液-液体系更容

易达到稳定状态,这与自然状态下三峡库区在干湿交替期间土-水界面的有机物迁移转化情况更为接近。两次淹水期间, DMP在上覆水与间隙水中的变化特征极其相似,推测此阶段间隙水可能是上覆水DMP的主要来源。

2.2 干湿交替过程DMP在三相间的迁移转化特征及相关性

为探讨DMP在上覆水、间隙水、土壤三相间的迁移释放机理,通过动力学方程拟合了第一次淹水期间,间隙水、上覆水中DMP浓度随时间的变化特征(表2)。从表2可以看出,间隙水、上覆水中DMP浓度变化的动力学方程中,拟合效果最好的是准二级动力学方程,达到极显著相关。准二级动力学方程是基于化学吸附,化学键是联系吸附剂与吸附质之间的桥梁,吸附剂的吸附能力取决于其表面的活性点位数量和性质,决定吸附过程的速率^[26]。表明DMP在上覆水、间隙水、土壤之间

的相互作用主要是化学机制^[27]。两次淹水期间,间隙水DMP平均浓度为 $18.58 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,上覆水为 $4.54 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,间隙水中DMP浓度明显高于上覆水,究其原因,可能是由于DMP在固-液两相分配时,首先释放到迁移距离较近的间隙水中,然后再通过间隙水迁移至上覆水中。丁辉等^[25]研究指出有机物在沉积物-上覆水的迁移释放主要分为3步:首先,有机污染物从沉积物中解吸(释放)到间隙水中,这是固/液两相间的分配过程,解吸分为快解吸和慢解吸。然后,有机污染物在间隙水中的扩散,这一步是在单一介质间的扩散过程。最后,有机物从间隙水开始向上覆水中扩散,这是液-液两相间的扩散过程,其迁移的主要驱动力来自于有机物在这两相间的浓度差。

本研究结果证实了该模型的合理性,由2.1节可以看出在第一次淹水0~2 d,土壤中DMP向间隙水快速解吸(释放),4~8 d为慢速解吸,进

表2 间隙水和上覆水中DMP浓度变化动力学方程及参数

Table 2 Kinetic equation and parameters of DMP in pore water and overlying water

动力学方程 Kinetic equation	间隙水 Pore water					上覆水 Overlying water				
	A	B	k	Q_e	R^2	A	B	k	Q_e	R^2
准一级动力学方程 Quasi-first-order kinetic equation $Q_t = Q_e [1 - \exp(-k_1 t)]$	-	-	0.223	168.570	0.532	-	-	0.105	8.229	0.762
准二级动力学方程 Quasi-second-order kinetic equation $t/Q_t = 1/(k_2 Q_e^2) + t/Q_e$	-	-	-0.016	156.250	0.972	-	-	0.070	7.407	0.814
双常数方程 Double constant equation $\ln Q_t = A + B \cdot \ln t$	0.461	1.794	-	-	0.584	0.724	-0.072	-	-	0.742
Elovich方程 Elovich equation $Q_t = A + B \cdot \ln t$	7.475	58.027	-	-	0.634	2.732	-0.867	-	-	0.801
抛物线方程 Parabolic equation $Q_t = A + B \cdot t^{1/2}$	7.598	39.106	-	-	0.524	1.973	-1.250	-	-	0.761

注: A、B为常数, k_1 、 k_2 分别为准一级、准二级动力学吸附速率常数, t 为时间(d), Q_t 为 t 时间的吸附量($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), Q_e 为平衡吸附量($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)。Note: A and B stands for constant, and k_1 and k_2 for constant of the quasi-first-order and quasi-second-order kinetic adsorption rate, respectively, t for time (d), Q_t for adsorption amount ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) at time t , and Q_e for equilibrium adsorption amount ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

入间隙水的DMP又快速向上覆水转移。这与杨志丹^[19]对DBP迁移释放的描述相似,表明DMP与DBP作为同系物,两者在三相间存在相似的迁移释放规律。

为进一步解释影响DMP在三相间迁移归趋的原因,对上覆水、间隙水、土壤中DMP含量进行相关性分析。结果如表3中所示,在第一次淹水时,间隙水和上覆水DMP浓度存在显著正相关的关系($P<0.05$)。DMP在间隙水-上覆水液-液两相传质时,传质阻力较小,速率较快,驱动力主要来自两

者的浓度差,随间隙水中DMP浓度增加,释放到上覆水中DMP的量也相应同步增加,也说明此阶段间隙水是上覆水DMP的主要来源,尽管表层土壤中的DMP也可以直接释放到上覆水中,但不是主要的,可能的原因是不同于液-液传质,土-水界面的固-液传质助力相对较大,DMP从土壤直接向上覆水迁移速率较低。而土壤与间隙水中DMP浓度呈现较弱的负相关,表明土壤与间隙水中DMP浓度之间在时间是不同步的,存在此消彼长的趋势,也正是这种趋势,暗示土壤中DMP是间隙水中DMP的源。

表3 三相体系间DMP浓度的相关性分析

Table 3 Correlation analysis of DMP concentration between three-phase systems

	第一次淹水 First flooding			第二次淹水 Second flooding		
	上覆水 Overlying water	间隙水 Pore water	土壤 Soil	上覆水 Overlying water	间隙水 Pore water	土壤 Soil
	上覆水 Overlying water	1.000	/	/	1.000	/
间隙水 Pore water	0.939**	1.000	/	0.274	1.000	/
土壤 Soil	0.013	-0.107	1.000	0.050	-0.270	1.000

注: *显著性水平为 $P<0.05$, **极显著水平为 $P<0.01$ Note: * denotes significance at $P<0.05$, and ** extreme significance at $P<0.01$

通过前述DMP在上覆水-间隙水-土壤三相间的迁移释放及其相互关系,获得了DMP在三相间的表观源/汇关系图(图2)。可以看出,在第一次淹水前0~2 d,土壤中DMP含量明显减少,而间隙水和上覆水中的DMP浓度相应增加,表明这期间土壤成为DMP的源,而间隙水、上覆水则是DMP的汇;当第一次淹水进行到2~4 d,土壤中DMP含量增加,同一时间段间隙水和上覆水中DMP含量均有不同程度降低,表明这期间土壤成为DMP的汇,而间隙水和上覆水则转换成DMP的源;在第一次淹水的4~8 d,土壤是DMP的源,间隙水和上覆水是DMP的汇;第一次淹水的8~20 d,间隙水和上覆水是DMP的源,土壤是DMP的汇。DMP在土-水两相间存在振荡分配,而不是单向的迁移释放,但随着淹水时间的延长,振荡幅度逐渐减小,直至

平衡。

2.3 土壤中DMP初始含量对DMP在土-水界面迁移释放规律的影响

由图3可见,当土壤中初始DMP含量10、40、100 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,上覆水、间隙水、土壤中的浓度变化趋势大致相同;但是当土壤初始DMP含量为200 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,上覆水、间隙水、土壤中的浓度变化出现了与前三组不同的特征:首先,在淹水4~16 d、第一次落干2~8 d土壤中DMP出现了与其他三组明显不同的上升趋势。其次,在两次淹水后期(4~20 d)间隙水中DMP浓度均出现与其他三组不同的变化趋势,即在两次淹水的4~16 d升高,16~20 d降低,且两次淹水结束后均未达平衡;第二次淹水期间,在淹水16 d才达到最大释放量11.51 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,较其他三组晚14 d。这说明土壤初始

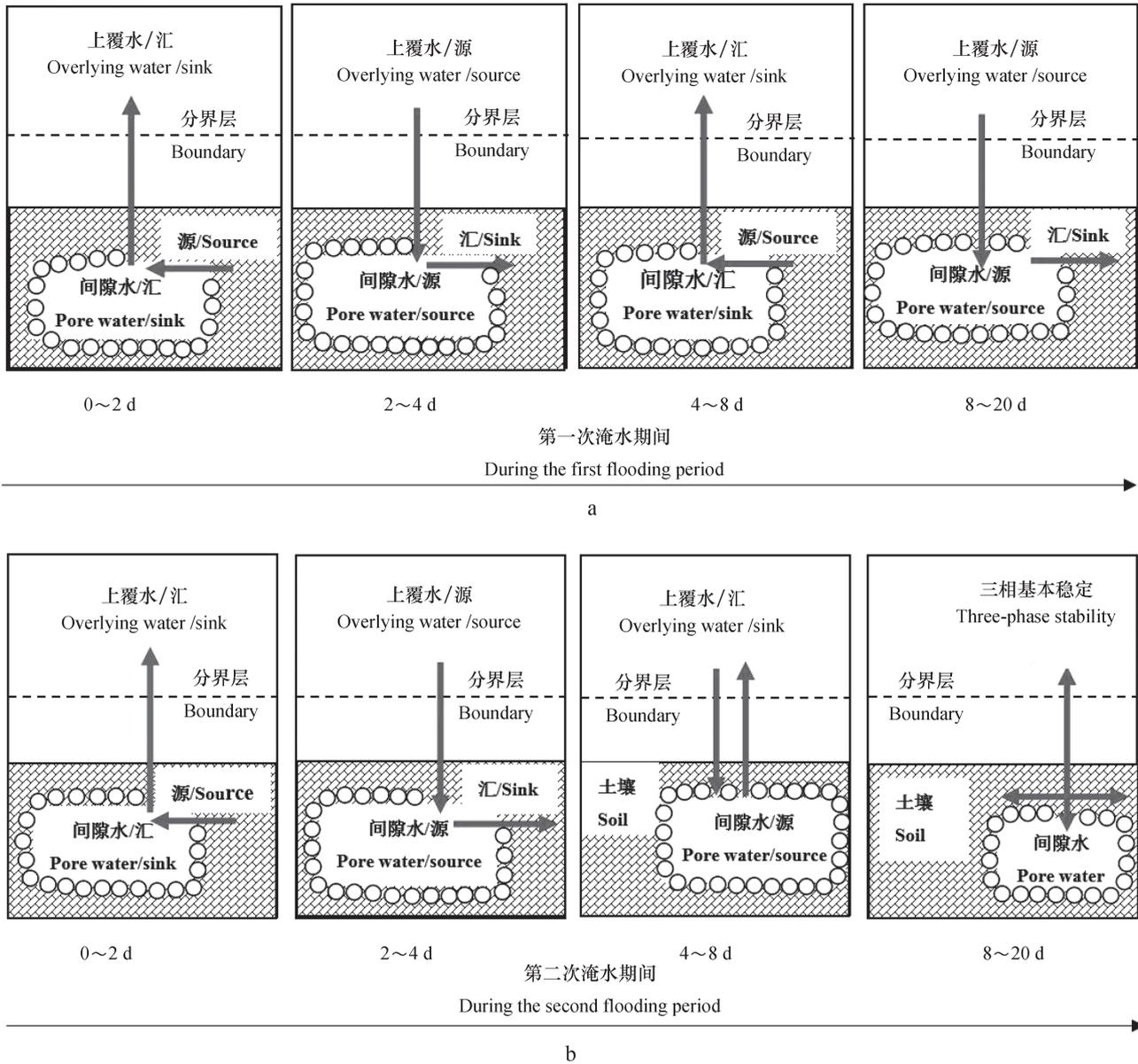


图2 第一 (a)、二 (b) 次淹水期间不同时间段三相表观源/汇关系

Fig. 2 Relationship between source and sink relative to phase and sampling time during the first (a) and second (b) flooding periods

DMP含量增加到一定程度后，土壤中DMP向孔隙水中的释放时间会有一定程度延长，且再吸附作用有所减小。第三，当土壤初始DMP含量增加至 $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 后，上覆水DMP含量出现了与其他三组不同的变化趋势，即第一次淹水4~16 d上覆水中DMP浓度明显持续下降，而其他三组的表现为先增加，后减少。由于浓度过高，使DMP在三相中DMP的分配波动较大。之所以出现了这种变化，可能的原因是当土壤初始DMP含量 $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时，浓度太大，影响了其在孔隙水和上覆水中的胶束形态及其在三相中的分

配，进而影响了其在三相中的迁移过程。

3 结论

干湿交替过程中DMP在紫色土与孔隙水、上覆水之间的相互作用由化学机制控制，淹水期间，DMP在土壤、孔隙水与上覆水之间存在反复分配现象。在第一次淹水初期，孔隙水和上覆水DMP浓度存在显著正相关的关系，而土壤与孔隙水中DMP浓度呈现较弱的负相关。DMP初始含量 $10 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 土壤在淹水后向孔隙水、上覆水迁移释放的特征基

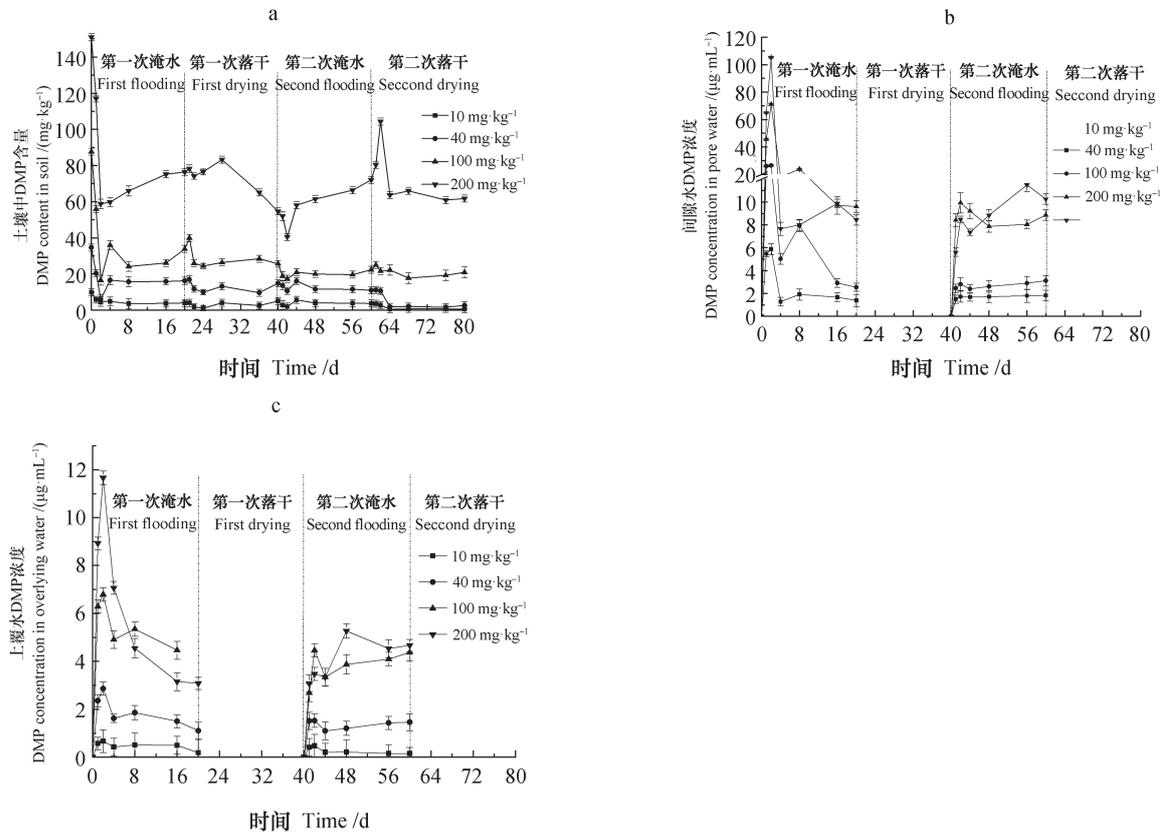


图3 土壤初始DMP含量对干湿交替期间土壤 (a)、间隙水 (b)、上覆水 (c) 中DMP迁移释放的影响
 Fig. 3 Influences of DMP concentration on DMP migration and release in the soil (a), pore water (b), and overlying water (c) during dry-wet alternation

本相同，但上覆水DMP含量太高，将影响DMP在三相中的分配，使三相间DMP的分配波动更大。

参考文献

- [1] 刘文军, 高健鹏, 王冠颖, 等. DEHP对土壤蚯蚓氧化胁迫及DNA损伤的研究. 土壤学报, 2017, 54 (5) : 1170—1180
 Liu W J, Gao J P, Wang G Y, et al. Oxidating stress and DNA damage of DEHP to soil earthworm (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2017, 54 (5) : 1170—1180
- [2] Schettler T. Human exposure to phthalates via consumer products. International Journal of Andrology, 2006, 29: 134—139
- [3] Gomez-Hens A, Aguilar-Caballeros M. Social and economic interest in the control of phthalic acid esters. Trends in Analytical Chemistry, 2003, 22 (11) : 847—857
- [4] Petrovic M, Eljarrat E, Alda M J, et al. Endocrine disrupting compounds and other emerging contaminants in the environment: A survey on new monitoring strategies and occurrence data. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2004, 378: 549—562
- [5] Han D, Li J, Cao H, et al. Theoretical investigation on the mechanisms and kinetics of OH-initiated photooxidation of dimethyl phthalate (DMP) in atmosphere. Chemosphere, 2014, 95: 50—57
- [6] Ventrice P, Ventrice D, Russo E, et al. Phthalates: European regulation, chemistry, pharmacokinetic and related toxicity. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2013, 36: 88—96
- [7] Xu B, Gao N Y, Cheng H, et al. Oxidative degradation of dimethyl phthalate (DMP) by UV/ H₂O₂ process. Journal of Hazardous Materials, 2008, 162: 954—959
- [8] Bauer M J, Herrmann R. Estimation of the environmental contamination by phthalic acid esters leaching from household wastes. Science of the Total Environment, 1997, 208 (1/2) : 49—57
- [9] Wang J, Luo Y, Teng Y, et al. Soil contamination by phthalate esters in Chinese intensive vegetable production systems with different modes of use of plastic film. Environment Pollution, 2013, 180:

- 265—273
- [10] 王勇, 吴金清, 黄宏文, 等. 三峡库区消涨带植物群落的数量分析. 武汉植物学研究, 2004, 22 (4) : 307—314
Wang Y, Wu J Q, Huang H W, et al. Quantitative analysis of plant communities in water-level-fluctuation zone within Three Gorges Reservoir Area of Changjiang River (In Chinese). Journal of Wuhan Botanical Research, 2004, 22 (4) : 307—314
- [11] 陈济安, 邱志群, 舒为群, 等. 我国水环境中邻苯二甲酸酯污染现状及其生物降解研究进展. 癌变畸变突变, 2007, 19 (3) : 212—214
Chen J A, Qiu Z Q, Shu W Q, et al. Pollution of PAEs in water and the biodegradations studies in China (In Chinese). Carcinogenesis Teratogenesis & Mutagenesis, 2007, 19 (3) : 212—214
- [12] 王凡, 沙玉娟, 夏星辉, 等. 长江武汉段水体邻苯二甲酸酯分布特征研究. 环境科学, 2008, 29 (5) : 1163—1169
Wang F, Sha Y J, Xia X H, et al. Distribution characteristics of phthalic acid esters in the Wuhan section of Yangtze River (In Chinese). Environmental Science, 2008, 29 (5) : 1163—1169
- [13] 林莉, 董磊, 李青云, 等. 三峡库区水体和底泥中多环芳烃和邻苯二甲酸酯类分布和来源. 湖泊科学, 2018, 30 (3) : 660—667
Lin L, Dong L, Li Q Y, et al. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalic acid esters in water and surface sediment from the Three Gorges Reservoir (In Chinese). Journal of Lake Sciences, 2018, 30 (3) : 660—667
- [14] 杨婷, 何明靖, 杨志豪, 等. 邻苯二甲酸酯在三峡库区消落带非淹水期土壤中污染特征及健康风险. 环境科学, 2017, 38 (10) : 4187—4193
Yang T, He M J, Yang Z H, et al. Occurrence, distribution and health risk of the phthalate esters in riparian soil in the fluctuating zone of the Three Gorges Reservoir (In Chinese). Environmental Science, 2017, 38 (10) : 4187—4193
- [15] 王莲阁, 高岩红, 丁长欢, 等. 三峡库区典型消落带土壤有机碳分布特征. 西南大学学报 (自然科学版), 2015, 37 (3) : 120—124
Wang L G, Gao Y H, Ding C H, et al. Distribution characteristics of soil organic carbon in a typical water-level-fluctuation zone of the Three Gorges Reservoir area (In Chinese). Journal of Southwest University (Natural Science Edition), 2015, 37 (3) : 120—124
- [16] 胥焘, 王飞, 郭强, 等. 三峡库区香溪河消落带及库岸土壤重金属迁移特征及来源分析. 环境科学, 2014, 35 (4) : 1502—1508
Xu T, Wang F, Guo Q, et al. Transfer characteristic and source identification of soil heavy metals from water-level-fluctuating zone along Xiangxi river, Three-Gorges Reservoir area (In Chinese). Environmental Science, 2014, 35 (4) : 1502—1508
- [17] 杨茜, 石艳, 江韬, 等. 有机酸对三峡库区消落带土壤无机磷形态转化和有效性的影响. 水土保持学报, 2015, 29 (4) : 272—277
Yang X, Shi Y, Jiang T, et al. Effect of organic acids on form transformation and availability of soil inorganic phosphorous in the water-fluctuation zone of Three Gorges Reservoir area (In Chinese). Journal of Soil and Water Conservation, 2015, 29 (4) : 272—277
- [18] 杜娟. 重庆主城两江水体与沉积物中邻苯二甲酸酯和多环芳烃污染水平及特征. 重庆: 重庆大学, 2012
Du X. Levels and characteristics of phthalate esters and polycyclic aromatic hydrocarbons in the Yangtze River and Jialing River from Chongqing' s urban areas (In Chinese). Chongqing: Chongqing University, 2012
- [19] 杨志丹. 三峡库区消落带邻苯二甲酸二丁酯迁移释放的静态模拟. 重庆: 西南大学, 2014
Yang Z D. The static simulation of dibutyl-phthalate migration and release in the fluctuating zone of Three Gorges Reservoir (In Chinese). Chongqing: Southwest University, 2014
- [20] 曹琳, 吉芳英, 林茂, 等. 三峡库区干湿交替消落区土壤磷形态. 长江流域资源与环境, 2011, 20 (1) : 101—106
Cao L, Ji F Y, Lin M, et al. Soil phosphorous from analysis in fluctuating (dry-wet cycling) zone of Three Gorges Reservoir (In Chinese). Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2011, 20 (1) : 101—106
- [21] 张金洋. 三峡水库消落区土壤汞释放特征研究. 重庆: 西南农业大学, 2005
Zhang J Y. Study on release characteristic of mercury from soil in water level fluctuation zone of Three Gorges Reservoir (In Chinese). Chongqing: Southwest Agriculture University, 2005
- [22] U. S. Environmental Protection Agency. Method 3510C: Separatory funnel liquid-liquid extraction. 1996. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3510c.pdf>
- [23] 马燕玲, 陈令新, 丁养军, 等. 超声辅助分散液液微萃取-高效液相色谱测定水样中的4种邻苯二甲酸酯类增塑剂. 色谱, 2013, 31 (2) : 155—161
Ma Y L, Chen L X, Ding Y J, et al. Simultaneous determination of four phthalate esters in water samples using ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled with high performance liquid

- chromatography (In Chinese). Chinese Journal of Chromatography, 2013, 31 (2) : 155—161
- [24] 王法, 王强, 木志坚, 等. 三峡库区消落带土壤邻苯二甲酸二丁酯静态释放特征. 环境科学, 2015, 36 (7) : 2453—2458
- Wang F, Wang Q, Mu Z J, et al. Static migration and release of dibutyl-phthalate in the fluctuating zone of Three Gorges Reservoir (In Chinese). Environmental Science, 2015, 36 (7) : 2453—2458
- [25] 丁辉, 王胜强, 孙津生, 等. 海河干流底泥中六氯苯残留及其释放规律. 环境科学, 2006, 27 (3) : 533—537
- Ding H, Wang S Q, Sun J S, et al. HCB residue and desorption kinetics of HCB in sediments from Haihe River main branch (In Chinese). Environmental Science, 2006, 27 (3) : 533—537
- [26] 李晓娜, 宋洋, 贾明云, 等. 生物质炭对有机污染物的吸附及机理研究进展. 土壤学报, 2017, 54 (6) : 1313—1325
- Li X N, Song Y, Jia M Y, et al. A Review of researches on biochar adsorbing organic contaminants and its mechanism (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2017, 54 (6) : 1313—1325
- [27] 宋娇艳, 木志坚, 王强, 等. 环境条件对三峡库区消落带土壤中邻苯二甲酸二丁酯向上覆水静态迁移释放的影响. 环境科学, 2015, 36 (1) : 143—150
- Song J Y, Mu Z J, Wang Q, et al. Effect of external condition on the static migration and release of dibutyl-phthalate in the soil of the fluctuating zone of the Three Gorges Reservoir to the overlying water (In Chinese). Environmental Science, 2015, 36 (1) : 143—150

Migration and Release of Dimethyl Phthalate in Purple Soil under Dry-Wet Alternation

YI Ping^{1,2} ZENG Wei^{1,3} LUO Meng^{1,2} FANG Dandan^{1,2} WANG Qiang^{1,2†}

(1 College of Resources and Environment Sciences, Southwest University, Chongqing 400716, China)

(2 Chongqing Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment Research, Chongqing 400716, China)

(3 Chongqing Shengya Environmental Protection Consulting Co., Ltd., Chongqing 404100, China)

Abstract 【 Objective 】 This paper is to characterize dimethyl phthalate (DMP) migration and release between overlying water, pore water and soil in the water level fluctuating zone of the Three-Gorges Reservoir during the wetting-drying alternation period. 【 Method 】 For the study a flooding experimental device was designed to carry out cyclical wet-dry alternation test using the “flooding-drying” model. 【 Result 】 DMP content was found decreasing significantly in the soil during the first days (0 ~ 2 d) of the two flooding periods, but increasing from the third day on, and fluctuating slightly in the pore water and overlying water; it displayed a rising trend to a varying extent in the soil on the first days (0 ~ 1 d) of the two drying periods, and a declining one varying in degree on the following two days (2 ~ 4 d), and then leveled off during the late period (8 ~ 20 d). Soils with initial DMP content varying in the range of 10 ~ 100 mg·kg⁻¹, when flooded, showed a similar trend in DMP migration and release between the three phases. However, DMP content in the overlying water showed a different trend from the other three groups, and the DMP distribution fluctuated greatly in the three phases, when soil initial DMP content was 200 mg·kg⁻¹. 【 Conclusion 】 The quasi-second-order kinetic equation can be used to well describe migration of DMP in pore water and overlying water into the soil. Correlation analysis shows a significant positive correlation ($P < 0.05$) exists between pore water and overlying water in DMP concentration, but a mildly negative one between soil and pore water.

Key words Dimethyl phthalate; Alternating wet and dry; Migration and release; Three-Gorges Reservoir area

(责任编辑: 卢 萍)