

上覆于污染含水层之上的气态 三氯乙烯 (TCE) 的行为

D. L. MARRIN G. M. THOMPSON

引 言

监测包气带空气及土壤气体以便查明地下水污染物的思想已有几位作者提出。拉普拉、汤普森和斯培特等曾报道过应用浅部土壤气体分析的手段,作为查明地下水中挥发性有机化合物(VOCs)的间接地球化学技术的成功例子。在查明地下水污染物时,土壤气体分析的成功与否,取决于潜水面VOCs的挥发性,以及这些化合物在垂直主方向上通过土壤气体的扩散。

克里莫和威克斯等曾描述过由于分子扩散造成氟化物在包气带流动的现象。然而,这些研究中没有一个调查过这些化合物从地下水向土壤气体挥发的现象。为此,我们这次研究打算查明化合物的性质(如水溶解度、蒸气压)以及影响包气带污染的土壤性质(如空气孔隙度、含水量)。

研究现场概况

研究地点位于亚利桑那州图森西南部图森国际机场属地内的0.5平方公里区域内,

选在这里是因为它邻近休斯航空公司溶剂蒸发池并在其下游。主要污染物是三氯乙烯(TCE),它在美国地下水供水中经常出现且其浓度比其它污染物都高。据哈吉斯报道,卤烃溶剂从1951年至1977年一直排放在一个未加衬砌的池子里,它们已渗至上部含水层(约35米深),并且顺区域水力梯度流向西北方向。上部含水层下有一个厚粘土层,该粘土层限制着地下水从上部含水层向下部的区域含水层流动。该区的22至25米深处,即上部含水层以上约10米处有一个上层滞水带,

方 法

取样设备及分析仪器

浅部(<2米深)土壤气体取样是借助于野外分析车来进行。该车装备有气相色谱仪,以及能把探头打入并抽出的水力机械。探头驱动装置由两个液压钢瓶以及一个夹住土壤气体探头的液压夹头装置组成,探头由车的重力推进,必要时,可借助于装置在车上的水力锤。

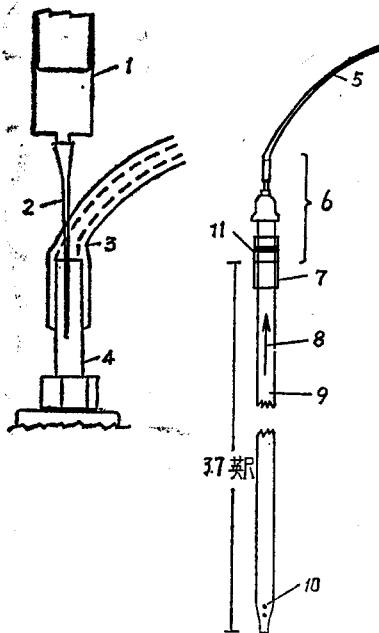


图1 A—土壤气体采样器剖视图,B—带接头的土壤气体采样探头图。探头打入地下后,该接头用于采样及抽真空

1、10cc玻璃注射器,2、注射针,3、硅胶管、4、1/4吋管,5、连接真空泵的硅胶管,6、土壤气体取样探头接头,7、未污染的联接套管(可控制的),8、取样时土壤气流,9、3/4吋电镀锌管,10、进气孔,11、软管夹

取样及分析设备的动力由两个车内装配的汽油发电机提供。

探头是一个直径为2.7cm、端成鞋尖状（成凿尖状）的钢管，其尖端上钻有几个小孔让气流通过。探头长3米，其地上的一端接上不锈钢异径接头和一段硅胶管，硅胶管与电真空泵联接（图1）。真空泵每分钟可抽出约2升的土壤气体，用2毫升的注射器收集气样，并直接注射到野外分析车上的气相气谱仪里。

野外仪器包括一个双Ni-63电子捕获仪的Varian6000型气相色谱仪，以及Hewlett-packard8800型双道计算积分仪。色层柱是内径为2.1mm并充填有10%、过80/100 Supelcoport筛的Sp-2100的不锈钢柱。用高压氮携带气体（流速为25毫升/分），烘炉保持在恒温70℃。每天用宾夕法尼亚州韦斯切斯特公司化学服务处提供的分析标准（100 ppm甲醇）配制水标准不断标定分析仪器。

把气和水样直接注入气相色谱仪。用检测器的特性曲线（通过色层峰值区测量）及注入水或土壤气体的体积来计算其浓度。在这次调查中，TCE的检测界限值为：土壤气体约为0.001微克/升，水为0.5微克/升。

浅部土壤气体取样

最初的土壤气体取样剖面是沿机场南部边界（图2），为了确定污染羽状流的边界，高浓度点及其方位，第二条取样剖面选在第一条剖面以北100米处，并与其平行。为了圈定TCE污染羽状流下游部分，在机场西北部许多地方布置了许多探头。第一批探头的间隔为50米，但是，如果要使污染羽状流更清晰，其间隔应减小。

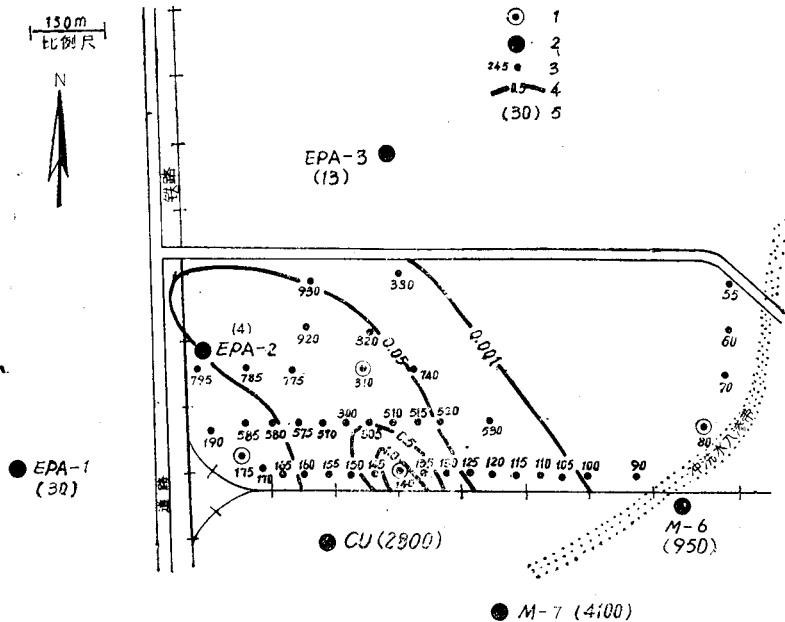


图2 图森机场周围土壤气体取样点及监测井位置。浅部（深度<2米）土壤气体TCE浓度等值线显示出向西北向流动的污染地下水所形成的污染羽状流。地下水埋深为42米。

1、垂直剖面钻孔，2、地下水监测井，3、土壤气体取样点，4、土壤气体中的TCE等浓度线（µg/L），5、地下水监测井中的TCE等浓度线（ppb）。

1984年1月和7月分别取样时，把取样探头打入地下，在1至2米深处取样，用真

泵抽出气体。在抽真空时，把一个注射器插透硅胶管并插到接头的不锈钢管中，从气流中取样。气样仅与电镀的或不锈钢管表面接触，从而减少TCE的吸附及交叉污染的可能性。在7月份取样前，为了保证土壤气体稳定流动，把一个真空表安在真空泵上。真空压力的明显升高说明或者是探头堵塞，或者是遇到气体孔隙度小的土壤（如粘土或饱水土壤）。样品取好后，立即注入气相色谱仪，从而省去必要的贮存和运输，并且在5分钟内即可完成卤烃的分析（色层分离）。这种快速的分析结果常常可用来指导野外调查。

为了保证浅部土壤气体测量的精确性，我们采取了几项预防措施。取样前，用氮清洗注射器，并将其注入气相色谱仪检查其污染状况。土样气体探头及接头的检查，是通过抽出这些器具中的空气，并把这些“系统空白”注入气相色谱来进行的。将空白样和空气样相比较作为污染背景值的检测。通过分析同一探头不同深度、同一位置（5米直径内）不同探头以及开泵不同时间间隔后同一探头所采气样的分析，证明了土壤气体采样的重现性。

一般来说，在抽气速度约为2升/分时，20分钟内1.5米深探头即可获得稳定的TCE浓度。抽气20—30分钟后，地表上的空气会冲稀土壤气体样。此次研究中，大部分土壤气体的浓度是两次测量的结果：一次在抽真空2分钟后取样，另一次在抽真空5分钟后取样。在大多数情况下样品浓度是相同的。土壤气体测量结果不同的地点，取样顺序（例如第一次或第二次样品）不代表有关浓度。

垂直剖面取样

从机场四个不同地点钻至潜水面的钻孔中获得了土壤及土壤气体的垂直剖面。用外径为17.7厘米的空心钻杆螺旋钻打孔，从钻孔收集气样和水样。用一带有纵向切口的勺形取样器大约每3米取一个土样，取样时使取样器击进钻头以下0.5—1.0米。把土样置于密封的铝制容器内，供以后分析粒度、孔隙度及含水量用。用土壤气体探头每6米取一次土壤气体样，用一节6米长的管子连接使探头延到所需深度。把探头插入螺旋钻的空钻杆里，并放入带纵向切口勺形取样器所留下的钻孔里，然后倒转钻机，使岩土屑落入探头顶端的孔里。用高速真空泵抽取土壤气样，同时通过真空表监测抽真空管线的负压。把样品收集到玻璃容器里，稍后即在实验室分析。

四个钻孔都钻到了潜水面，为了防止地下水中的TCE挥发，用一个可控制的铝制舀水器尽快地舀取水样。可控制的铝制舀水器的使用，省去了在野外清洗聚四氟乙烯或不锈钢舀水器。将水贮存于顶部有丝扣并有聚四氟乙烯衬层的pierce chemical 40ml玻璃瓶内，并从该瓶取出水样。钻孔平钻尽可能深（一般15—20米），然后加入少量水，以减少钻机钻进阻力，去除固结岩土屑。虽然土样和气样至少在孔底以下0.5米处取样，但由于用水钻进，土壤的含水状况可能改变。

结果和讨论

浅部土壤气体

在图森机场地区及附近监测井浅部土壤气体取样结果按取样地点依次列于表1中。所收集的35个重复样的标准偏差为15%，这是人/仪器性能和所抽取的土壤气体体积影响两个方面的衡量标准（样品分别是在抽2分钟和5分钟后搜集的）。

我们还进行了第二种变化因素的试验，以便确定在同一地点周围不远处不同位置所

表1 图森国际机场46个采样点土壤
气体重复采样的TCE浓度平均值(μg/L)

点号	土壤中TCE 平均浓度	点号	土壤中TCE 平均浓度
55	0.003	60	ND
70	0.004	80	ND
90	<0.001	100	<0.001
105	0.009	110	0.043
115	0.009	120	0.014
125	0.027	130	0.11
135	0.60	140	1.9
145	0.72	150	0.30
155	0.20	160	0.074
165	0.023	170	0.004
175	0.003	190	0.032
300	0.27	310	0.12
320	0.053	330	0.004
505	0.21	510	0.13
515	0.051	520	0.022
530	0.022	570	0.11
575	0.054	580	0.005
585	0.005	740	0.008
775	0.11	785	0.10
795	0.012	920	0.10
930	0.036	CUa*	0.043
M-6b*	0.003	EPA-1c*	0.002
EPA-2C*	0.002	EPA-3c*	<0.001
570*	0.049	570A*	0.061
570B*	0.052	505*	0.072
570A*	0.11		

a、土壤气体取自离井约5m处。

b、土壤气体取自离井约10m处，在冲刷道对面

c、土壤气体取自离井不到3m处

*、1984、7、15采样(其它所有样品是1984、1、20—27取的)

抽取的土壤气体样品的重现性。表1列举了570号点的三个不同探头和505号的两个不同探头(这些探头都位于原探头5米半径内)土壤气体的TCE浓度。在同一地点不同探头取样结果的平均误差为±21%，这个结果反映人/仪器性能和浅部土壤，小规模的水平非均一性的影响。

最后一种变化因素的试验是为了确定(如果有的话)探头深度对土壤气体TCE浓度的影响。表1列举了46个取样点地面下0.8到2米深度内所收集的土壤气体样。据n-2自由度司徒登土检验，土壤气体浓度与探头深度无关。

机场地区浅部土壤气体的TCE浓度变化范围超过三个数量级(表1)。所以，15—20%的取样误差不足

足以影响区域污染编图的精确性。长时期(即几个月或几年)土壤气体测量的重现性对这种土壤气体取样技术来说是无效的，因为在同一时间段内地下水中的浓度是变化的。从一月到七月这六个月内，在505号和570号点的浅部土壤气体中，TCE浓度分别减少了66%和55%。在大体相同的时间段内，附近监测井地下水中TCE浓度也有类似的变化。但据此资料，还不能确定地下水和土壤气体间浓度变化的滞后时间。然而，据一月和七月资料所算得的土壤气体和地下水有类似的相关性说明，土壤气体的TCE浓度反映

了当时地下水的TCE的浓度水平。

每个土壤气体取样点的位置都标在图2上。用一月分取样的资料绘出 TCE 等值线图。土壤气体污染羽状体的范围以0.001微克/升等值线表示，它是本次调查土壤气体的TCE检出限。虽然在土壤气体污染羽状体范围内，没有对下伏的地下水取样，但是，从80号孔(0.001微克/升等值线外)舀出的水样分析结果表明，如果有TCE污染的话，其浓度小于0.5ppb。这个结果是有意义的，因为80号孔位于已受污染、浓度达950ppb的监测井(M-6)冲刷道的对面。很有可能在冲刷道下面的地下水补给使污染的地下水离开机场区。虽然图2上的6个监测孔不是特地布置来确定机场准确的污染分布范围的，但它们的监测结果与土壤气体等值线没有大的矛盾。例如，污染最严重的监测井(M-7)位于污染最严重的土壤气体取样点的上游(东南方向)。

如若浅部土壤气体TCE污染主要是地下水垂向扩散的结果，那么地下水和土壤气体

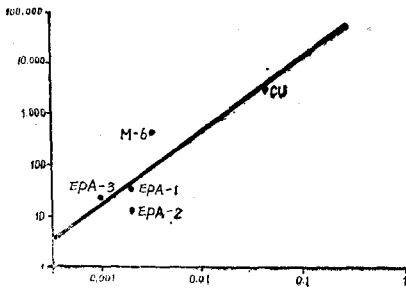


图8 图森机场地下水和浅部(深度小于2米)土壤气体TCE浓度关系的回归线。据5个监测井资料算得的回归系数为0.90。

污染物含量间应存在相关性。图3表示地下水和土壤气体TCE浓度的线性相关关系。土壤气体样均取自图2所示的5个监测井10米半径内的区域里。地下水和浅部土壤气体间的相关系数在 $P < 0.05$ 的水平上明显相关。在监测井和钻孔所采的地下水中，其TCE浓度不直接具有可比性，因为取样方法及取样深度都不同。

垂直剖面

表2和表3比较了两个钻孔里的随深度不同的土壤气体的TCE浓度、饱水程度和气体孔隙度。此外，表4给出了机场下游钻孔中土壤气体TCE的垂直梯度。总的来说，这三个钻孔都表明土壤气体的卤烃浓度随深度增加而升高。如若在土壤气体中VOCs的扩散是处于稳态的话，那么从地面到潜水面，浓度应该递增。土壤气体中TCE的或高或低可能与包气带的物理性质有关。

表2 140号孔土壤结构、含水量、气体孔隙度及TCE浓度随深度变化的垂直剖面

土结构	深度	TCE浓度	饱水度	气体孔隙度
粗砂	2米	1	13%	42%
砂	8米	7	26%	28%
	14米	2	83%	4%
砂砾	20米	200	37%	19%
粉	26米	300	41%	16%
砂	32米	350*	—	—

[TCE浓度：土壤气体($\mu\text{g}/\text{L}$)，地下水(mg/L)]

* 地下水样从潜水面采集

表3的资料说明，在10—16米深度里有明显胶结的碳酸盐(智利硝)层。替利硝太

硬,一小样勺都取不到。但是TCE的浓度梯度并没有明显的断线。替利硝可能不是TCE

表3 175号孔土壤结构、含水量、气体孔隙度及土壤气体TCE浓度随深度变化的垂直剖面

土结构	深度	TCE浓度	饱水度	气体孔隙度
粗砂	2米	0.003	25%	18%
碳酸盐硬壳	8米	0.04	24%	35%
粗砂	17米	0.1	50%	7%
粉砂	23米	0.01	100%	0%
砂	29米	0.01	100%	0%
水位	34米	20*	—	—

[TCE浓度: 土壤气体($\mu\text{g}/\text{L}$)、地下水(mg/L)]

*地下水样从潜水面采集

表4 机场上游钻孔土壤结构和土壤气体TCE浓度随深度变化的垂直剖面

土壤结构	深度	TCE浓度
表层土	8米	0.006
粉质砂	8米	0.02
粘土	15米	0.03
粉质砂	27米	9米
潜水位	31米	140

(TCE浓度: 土壤气体, $\mu\text{g}/\text{L}$; 地下水, mg/L)

*地下水样从潜水面采集

曾记录到其负压明显增加,而且高度饱水层所分析的气样的TCE浓度很低。这种样品可能反映出饱水地层中取样的困难或溶解度增加和TCE气体扩散的减少。

污染物的传输

挥发性污染物从地下水传输到包气带的机理还不清楚。拉普拉和汤普森指出,用水动力横向弥散和分子扩散相结合的机理来说明地下水中的VOCs通过毛细作用传输的说法是不合适的。他们推测,潜水面的升降使挥发性污染物更快地通过毛细作用带并进入到土壤气体里。

假定毛细作用带中的水不明显参与地下水的水平运动。那么,毛细作用带水与其下受污染的地下水相混合的最合理方式就是通过潜水位的升降。如若毛细作用带降低到污染带,那么原来未受污染的毛细水就会与受污染水混合,因此VOC弥散于整个毛细带,进而可挥发到充满空气的孔隙里,形成土壤气体的垂直浓度梯度。潜水升降的频率及大小可能明显地影响挥发性污染物的垂向挥发速度。

结 语

影响上覆于已受TCE污染含水层上的土壤气体有机挥发性污染物扩散的几个物理参数已查明,测量浅部土壤气体(2米深)扩散污染物的浓度可初步确定地下污染羽状

(下转12页)

垂直扩散阻隔层。表4的资料说明在15至米25米深度内有粘土透镜体。在此透镜体内采不到土壤气体样,这可能是孔隙度低的结果。要确定卤烃是否通过粘土透镜体或它的周围扩散是不可能的。在另一种情况里,穿过粘土层浓度梯度剧烈下降说明,粘土层可能起到对TCE垂直扩散阻隔层的作用。

就整个包气带浓度梯度而言,在23米和29米(175号孔)及14米(140号孔)所采的土壤气样里,记录到异常低的TCE浓度。所有的三个深度相应都有饱水度较高的土壤,这种情况可能影响土壤气体的TCE浓度,其原因有二:第一、水堵塞着充满空气的孔隙,抑制着污染物的扩散及土壤气体的抽取,所以TCE没有进入较饱水层。第二,在几乎饱水的土壤里可能存在不平衡状态,它有利于卤烃的液相形式被截留。不平衡可能是污染物在水中的扩散远比在气体中的扩散慢的结果。要从高度饱水的地层中采集到满意的气样往往是不可能的,在这种地层里真空表上

体的走向、区域范围及化学成分。所以，地上空气作为一个污染汇，潜水面作为一个挥发性污染源。由于污染物的向上挥发，在包气带形成一个化学浓度梯度场。

具有高蒸气压和低水溶性的化合物（如小分子的烃和卤烃）易于从地下水分离出来，并且扩散到土壤气体中。粘性土层及饱水层可局部地影响包气带中的化学浓度梯度。不过，除非这些层横向分布很广，否则污染物的编图通常是成功的。作为确定地下水污染是否存在及其位置的初步方法，土壤气体取样比常规方法（如打监测孔）优越，因为此方法较快速省钱，而且可得出较清晰的污染羽状体。

李记山译自《Ground Water》1987, Vol. 25, No. 1, pp. 21—27

钟佐桑校