

垃圾渗滤液中 DEHP 与 DBP 的迁移演化规律研究

王敏¹, 付常喜^{2*}, 吴涛¹, 徐蕾¹

(1. 江苏省生态环境地下水监测监控与污染预警重点实验室, 江苏省徐州环境监测中心, 江苏 徐州 221018; 2. 徐州工程学院, 江苏 徐州 221000)

摘要: 采用一维土柱下渗实验和垂向入渗模型相结合的方式, 研究垃圾渗滤液中邻苯二甲酸二乙基己基酯 (DEHP) 和邻苯二甲酸二正丁酯 (DBP) 在土壤中的垂向迁移演化规律。结果表明: 原状土和混有石英砂土的土柱对 DBP 的吸附能力均强于 DEHP, 而混有石英砂的土柱中 DEHP、DBP 均出现不同程度的穿透现象, 且 DEHP 的穿透速度比 DBP 要快 2 倍; 做或不做防渗处理, DEHP 和 DBP 渗出量均呈前期快速增长而后期归于稳定的趋势, 防渗对 DBP 效果较 DEHP 好; 垂向入渗模型与一维土柱实验结果一致, 该模型可用于其他区域有机污染物在土壤中垂向迁移的研究。

关键词: DEHP; DBP; 土柱实验; 垂向入渗模型; 迁移演化规律; 垃圾渗滤液

中图分类号: X53 文献标志码: B 文章编号: 1006-2009(2023)02-0060-04

Study on Migration and Evolution of DEHP and DBP in Landfill Leachate

WANG Min¹, FU Chang-xi^{2*}, WU Tao¹, XU Lei¹

(1. Key Laboratory of Jiangsu Ecological Environment Groundwater Monitoring and Pollution Early Warning, Jiangsu Xuzhou Environmental Monitoring Center, Xuzhou, Jiangsu 221018, China;
2. Xuzhou University of Technology, Xuzhou, Jiangsu 221000, China)

Abstract: The vertical migration and evolution of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and di-*n*-butyl phthalate (DBP) in landfill leachate were studied by one-dimensional soil column infiltration experiment combined with vertical infiltration model. The results showed that the adsorption capacity of undisturbed soil and soil column mixed with quartz sand for DBP were stronger than that for DEHP. Both DEHP and DBP in the soil column mixed with quartz sand had different degrees of penetration, and the penetration time of DEHP was two times faster than that of DBP. With or without anti-seepage treatment, the seepage of DEHP and DBP increased rapidly in the early stage and tended to be stable in the late stage. The anti-seepage effect on DBP was better than that on DEHP. The results by vertical infiltration model was consistent with those by one-dimensional soil column experiments. This model could be used to study the vertical migration of organic pollutants in soil in other areas.

Key words: DEHP; DBP; Soil column experiment; Vertical infiltration model; Migration evolution law; Landfill leachate

垃圾渗滤液中有有机污染物种类众多^[1], 包括挥发及半挥发性有机物。国内外研究表明, 生活垃圾渗滤液及生活垃圾填埋场周围地下水中酞酸酯类污染物含量均相对较高, 其中邻苯二甲酸二乙基己基酯 (DEHP) 和邻苯二甲酸二正丁酯 (DBP) 在多个填埋场地下水中含量常年较高^[2]。邻苯二甲酸酯类化合物 (PAEs) 是一类增塑剂, 具有致畸、

致突变、致癌和较强的雌激素效应^[3]。近年来, 工

收稿日期: 2022-02-09; 修订日期: 2023-02-20

基金项目: 江苏省环境监测科研基金资助项目 (1311); 徐州市科技项目社会发展重点专项基金资助项目 (KC21150)

作者简介: 王敏 (1982—), 女, 江苏邳州人, 高级工程师, 硕士, 主要从事大型仪器分析, 土壤、地下水污染监测预警技术研究。

* 通信作者: 付常喜 E-mail: 114448356@qq.com

业生产和塑料制品的大量使用使 PAEs 通过生产、生活垃圾方式进入土壤、地下水等环境,威胁人类健康^[4-5]。美国环保署已将邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、DBP、DEHP 等 6 种 PAEs 列为优先控制污染物^[6],我国也将 DMP、DEHP 等确定为环境优先控制污染物^[7]。

徐州某垃圾填埋场为典型的岩溶地区生活垃圾填埋场,防渗处理采取人工水平防渗(复合衬里防渗系统)与垂直防渗相结合的方式。该填埋场仍处于填埋期,垃圾渗滤液产量大,容易对地下水造成影响。今采用一维土柱下渗实验和 Hydrus-1D 垂向入渗模型相结合的方式研究 DEHP 和 DBP 2 种有机物在土壤中的垂向迁移演化规律,以期为生活垃圾填埋场地土壤和地下水有机污染风险评估及控制提供支撑。

1 填埋场水文地质条件

1.1 地质状况

根据勘察资料,该填埋场区地势不平坦,地面绝对高程(J79、C83)为 19.67 m~20.98 m,地面相对高差 1.31 m。按其沉积年代及物理力学性质的差异,共划分出 3 个主要土层:层 A 为近期人工回填的生活垃圾,工程性质较差;层 1—2 为第四纪全新世(Q₄)新近沉积土,工程性质较差;层 3 为第四纪全新世(Q₄)一般沉积土,工程性质一般;层 4—6 为第四纪晚更新世(Q₃)老堆积土,工程性质较好。在所揭露的深度范围内的地基土由第四纪沉积的粉质黏土和黏土组成,根据地质剖面设计实验室土柱实验。

1.2 地下水文条件

该研究场地地下水类型为潜水-弱承压水,主要赋存于层 1、层 2A、层 4A 及层 5 粉土中,主要接受大气降水及地表水补给。地下水位常年稳定水位埋深约 4.00 m,季节变化幅度约为 1.00 m。根据设计,垃圾填埋场以层 3 为基底,填埋场范围内层 3 之上的土层将会被剥离,故污染物垂向入渗模拟层 3 以下的含水层。

1.3 实验室土柱模拟

实验用土壤采自某垃圾填埋场,取自填埋场附近未污染的土壤(分层)及垃圾填埋场覆土,土壤装填高度 50 cm。其中,1 号柱从下向上 0 cm~17 cm、17 cm~34 cm、34 cm~50 cm 土壤分别为填埋场附近距地面 0.9 m、0.7 m、0.5 m 未污染原状

土,土壤理化性质见表 1 和表 2;2 号柱装填混有 10%石英砂的垃圾填埋场新覆土(50 cm)。土壤采用分层装填的方式,实验采用上部进水、下部出水的方式。用去离子水将土柱饱水 48 h,以维持原位处理模型的水流状态。

分别向 1、2 号土柱一次性加入 1.5 L 含有 5.158 mg/L DEHP 和 5.015 mg/L DBP 的垃圾渗滤液。由于自然入渗速度较慢,在进水后的 10 h、14 h、18 h、20 h、24 h、34 h、38 h、42 h、46 h、48 h、56 h、60 h、64 h、68 h,封闭条件下采用 100 mL 棕色试剂瓶在底部取样,并采用 GC-MS 测定出水中 DEHP、DBP。

表 1 土壤性质
Table 1 Soil properties

土深 h /m	土壤 类型	有机碳 占比/%	有机碳 类型	孔隙度 /%	密度 ρ /(g·cm ⁻³)
-0.5	黏土	30.3	轻组	41	1.36
-0.7	黏土	30.5	轻组	45	1.34
-0.9	粉土	29.5	轻组	56	1.33

表 2 介质理化性质
Table 2 Physicochemical properties of medium

土深 h /m	有机质 w /(mg·kg ⁻¹)	总氮 w /(mg·kg ⁻¹)	总磷 w /(mg·kg ⁻¹)	总钾 w /(mg·kg ⁻¹)
覆土(0)	6.21	310	632	150
-0.5	5.23	261	571	89.5
-0.7	5.25	288	563	100
-0.9	5.09	305	518	96.8

1.4 垂向入渗模型

根据垃圾填埋场地下水文条件,层 3 为基底,污染物垂向入渗主要为层 3 以下的含水层。为了判断垃圾渗滤液沿层 3、层 4 黏土中的迁移对层 4A、层 5 含水层的影响,采用 Hydrus-1D 软件建立垂向入渗模型。经典的 Richards 方程用来描述非饱和介质中的一维水流模型:

$$C(h) \frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[K \left(\frac{\partial h}{\partial x} \right) - 1 \right] \quad (1)$$

$$C(h) = \frac{d\theta}{dh} \quad (2)$$

式中: $C(h)$ 为比水容重, L⁻¹; θ 为体积含水量; t 为时间, d; h 为水头, m; K 为水力传导系数, m/d。

$$K = \begin{cases} K_s S_e \left\{ \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{\ln(h/\alpha)}{\sqrt{2n}} + n \right] \right\}^2 \\ K_s \end{cases} \quad (3)$$

式中: K_s 为饱和水力传导系数, m/d ; α 为土壤水分特征参数, m^{-1} ; n 为土壤水分特征指数; S_e 为有效饱和度。

$$S_e = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \quad (4)$$

式中: θ_r 为残留体积含水量, t/m^3 ; θ_s 为饱和体积含水量, t/m^3 。

溶质在土壤松散层中稳定流条件下的一维迁移方程可用对流-弥散方程来表示:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (5)$$

初始条件: $C(x, t) = 0, x \geq 0, t = 0$ 。

边界条件: $\frac{\partial h(x, t)}{\partial x}, x = L, t > 0$ 。

近似解析表达公式为:

$$\frac{C_e(t)}{C_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{RL - vt}{2(DRt)^{\frac{1}{2}}} \right] + \frac{1}{2} \exp \left(\frac{vL}{D} \right) \operatorname{erfc} \left[\frac{RL + vt}{2(DRt)^{\frac{1}{2}}} \right] \quad (6)$$

式中: C_e 为渗出溶质质量浓度, mg/L ; C_0 为入渗溶质质量浓度, mg/L ; L 为上覆土壤下边界, m ; D 为弥散系数, m^2/s ; v 为水流速度, m/s 。

2 结果与讨论

2.1 实验室土柱模拟 DEHP、DBP 在土层中的迁移特征

前期及相关研究结果表明^[8], 多个垃圾填埋场渗滤液及地下水、表层土壤中 DEHP、DBP 均有不同程度的检出, 且生活垃圾填埋场地下水中酞酸酯类污染物 DEHP、DBP 质量浓度相对较高。一维土柱模拟实验出水中 DEHP、DBP 质量浓度变化情况见图 1(a)(b)。

由图 1 可见, 2 号柱 DEHP、DBP 出水和进水值之比 C/C_0 均相对较高。其中, 1 号、2 号柱出水中 DEHP 的最大值分别为 0.4738 mg/L 、 0.8186 mg/L , DBP 的最大值分别为 0.2590 mg/L 、 0.4439 mg/L , 2 个土柱 DEHP 均均是 DBP 质量浓度的 2 倍, 表明不同类型土壤对 DBP 的吸附能力均强于 DEHP。虽然 1 号柱和 2 号柱的出水 DBP、DEHP 质量浓度相近且相对稳定, 但混有石英砂的 2 号柱 DBP 和 DEHP 均出现了不同程度的穿透现象, 且 DEHP 的穿透速度比 DBP 要快 2 倍。

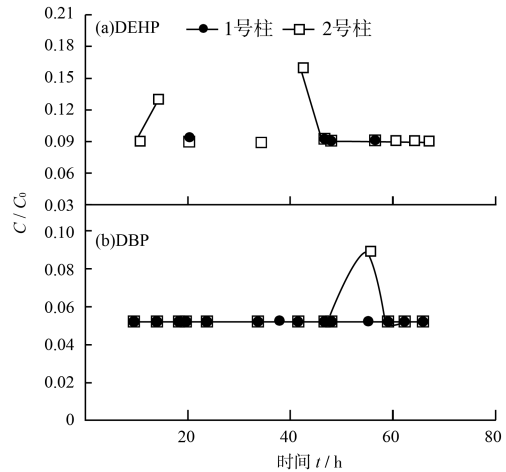


图 1 DEHP、DBP 质量浓度变化情况

Fig. 1 Changes of DEHP and DBP mass concentration

2.2 数值模拟 DEHP、DBP 在松散层中垂向迁移

2.2.1 边界条件

垃圾填埋场垃圾渗滤液产生量约为 $60 \text{ m}^3/d$ 。根据垃圾渗滤液实际监测结果, 取模型上边界 DEHP 值 $160 \text{ } \mu\text{g/L}$, DBP 值 $90 \text{ } \mu\text{g/L}$, 且填埋场垃圾渗滤液中二者持续下渗, 故一直处于饱水状态。下边界选取零浓度梯度边界, 运行时间 1 825 d。模拟分为不做防渗处理和防渗处理 2 种情况, 其中防渗层厚度 1 m, 垂向渗透系数 10^{-9} cm/s 。DEHP 和 DBP 在防渗层、层 3 粉质黏土、层 4 黏土的迁移过程中不考虑生物降解作用。

2.2.2 模型节点与监测点设定

运用 Hydrus-1D 的 SoilDiscretization 功能对柱内土层进行等距节点剖分。不做防渗处理条件下, 层 3 粉质黏土厚度 94 cm, 层 4 黏土层厚度为 558 cm, 每层分区以 4 cm 作为一个单元节点, 共分为 163 个节点, 在每层岩性中设置观测点以观察每层岩性中污染物的变化规律。防渗处理条件下, 防渗层、层 3 粉质黏土、层 4 黏土层厚度分别为 100 cm、94 cm、558 cm, 每层分区以 4 cm 作为一个单元节点, 共分为 188 个节点, 分别在防渗层、层 3、层 4 底部设置观测点以观察每层岩性中污染物的变化规律, 共计 3 个观测点。

2.2.3 岩性划分及模型参数选取

根据填充土壤的组成特征, 运用 Material Distribution 功能进行岩性划分, 自上而下设置岩性编号并输入该层岩性厚度, 分别为粉质黏土和黏土。

根据柱内填充土壤介质及 Hydrus-1D 中的神

神经网络预测功能 (Neural Network Prediction), 调整各岩性组分的百分比组成, 分析推测得出水分在黏土与粉质黏土层中的特征参数, 粉质黏土和黏土的 θ_r 、 θ_s 、 α 、 n 、 K_s 、 l 分别为 $0.074 \text{ m}^3/\text{m}^3$ 、 $0.355 \text{ m}^3/\text{m}^3$ 、 0.5 m^{-1} 、 1.09 、 0.05 m/d 、 0.5 和 $0.053 \text{ m}^3/\text{m}^3$ 、 $0.332 \text{ m}^3/\text{m}^3$ 、 0.4 m^{-1} 、 1.01 、 0.02 m/d 、 0.5 。

假定 DEHP、DBP 在土壤介质上以线性吸附为主, 通常土壤吸附能力的大小与 DEHP、DBP 分配系数 K_d 值成正比关系, 分配系数越大, 吸附能力越强, 其在土壤中迁移能力越弱, 在粉质黏土和黏土中的分配系数分别为 $3.55 \times 10^7 \text{ m}^3/\text{g}$ 和 $4.78 \times 10^7 \text{ m}^3/\text{g}$ 。弥散系数是 Hydrus-1D 溶质运移中的主要参数, DEHP 和 DBP 弥散系数 D 取值 $0.002 \text{ m}^2/\text{d}$, 粉质黏土和黏土垂向渗透系数分别为 0.0002 m/d 和 0.0006 m/d 。

2.2.4 模拟结果分析

根据实际降雨情况, 设定上边界为质量浓度通量边界, 初始质量浓度分别为 $160 \mu\text{g/L}$ 和 $90 \mu\text{g/L}$, 初始下边界为零质量浓度梯度边界, 模拟周期选取 1 825 d, 使模型结果处于稳定状态。模拟过程中, 降雨量按照徐州市 2000—2020 年逐月平均降雨量输入, 逐月降雨量分布不均, 大致分布在 $30 \text{ mm} \sim 300 \text{ mm}$ 范围内, 1 月—12 月的月均降雨量分别为 19.0 mm 、 22.9 mm 、 41.3 mm 、 40.7 mm 、 68.1 mm 、 115.3 mm 、 288.1 mm 、 130.3 mm 、 67.5 mm 、 51.7 mm 、 32.1 mm 、 17.0 mm 。

层 4 底部渗出液中 DEHP、DBP 值随时间变化的模拟结果表明, 松散层土壤经大气降水淋溶作用, 土层底部 DEHP、DBP 渗出量前期快速增长、后期趋于稳定。不做防渗处理条件下, 层 4 底部渗出液 DEHP 值在 390 d 趋于稳定状态, 约为 $200 \mu\text{g/L}$; 层 4 渗出液 DBP 值在 330 d 趋于稳定, 约为 $115 \mu\text{g/L}$, 1 825 d 后渗出液中 DEHP、DBP 值分别为 $205 \mu\text{g/L}$ 、 $120 \mu\text{g/L}$, 高于初始质量浓度, 这主要是由于黏土层对污染物吸附蓄积作用所致。

防渗处理条件下, 层 4 底部渗出液 DEHP 值在 660 d 趋于稳定状态, 约为 $5.18 \mu\text{g/L}$; 模拟期末 DEHP、DBP 渗出质量浓度分别为 $5.17 \mu\text{g/L}$ 、 $1.89 \mu\text{g/L}$, 考虑到防渗层的防护作用及土壤吸附作用, 渗出质量浓度明显降低。综上, 层 4 渗出液 DEHP 值稳定时间是不做防渗处理的 1.7 倍, 渗出量是不做防渗的 2.5%, 层 4 渗出液 DBP 值稳定时

间是不做防渗的 2.1 倍, 渗出量是不做防渗的 1.6%。实验室模拟和数值模拟对比分析表明, Hydrus-1D 数值模拟与一维土柱实验结果基本一致, 均表现出出水中 DEHP 值是 DBP 2 倍的规律。

3 结语

一维土柱实验结果表明, 混有石英砂的 2 号土柱 DEHP、DBP 均出现不同程度的穿透现象, 且 DEHP 的穿透时间比 DBP 要快 2 倍。1 号原状土、2 号混有石英砂土柱出水中 DEHP 测定的最大值约为 DBP 的 2 倍, 说明粉质黏土对 DBP 的吸附能力强于 DEHP。受大气降水影响, 松散层经淋洗作用, 防渗或不防渗条件下, 底部 DEHP 和 DBP 渗出浓度均呈前期快速升高, 后期趋于稳定。防渗条件下渗出液 DEHP、DBP 值稳定时间是不做防渗处理的 2 倍左右, 防渗对 DBP 吸附阻滞效果优于 DEHP。

垂向入渗模型模拟结果与一维土柱实验结果一致, 均说明 DEHP 污染物更容易下渗迁移, 底部渗出液中 DEHP 浓度约为 DBP 的 2 倍, 表明该模拟可应用于其他区域有机污染物在土壤中垂向迁移的研究。该研究结果将为生活垃圾填埋场渗滤液、土壤及地下水污染预警、治理政策的制定和实施提供数据支撑。

[参考文献]

- [1] 罗安程, 楼显盛, 陈宣才, 等. A/O-电催化氧化法处理中转站垃圾渗滤液[J]. 环境监测管理与技术, 2021, 33(5): 49-51.
- [2] 王敏, 刘浩, 朱歆莹. 徐州岩溶地区生活垃圾填埋场地下水有机污染特征研究[J]. 环境科技, 2018, 31(1): 16-20.
- [3] CIRILLO T, FASANO E, ESPOSITO F, et al. Di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and Di-n-butyl phthalate (DBP) exposure through diet in hospital patients[J]. Food and Chemical Toxicology, 2013, 51: 434-438.
- [4] HAN S W, LEE H, HAN S Y, et al. An exposure assessment of Di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and Di-n-butyl phthalate (DBP) in human semen[J]. Journal of Toxicology and Environmental Health, 2009, 72(21): 1463-1469.
- [5] 程昕晖, 董子水, 马伟芳. 基于微生物发酵技术的餐厨垃圾资源化研究进展[J]. 环境科技, 2021, 34(6): 67-70.
- [6] 莫测辉, 蔡全英, 吴启堂, 等. 我国城市污泥中邻苯二甲酸酯的研究[J]. 中国环境科学, 2001, 21(4): 362-366.
- [7] 曹莹. 北京公园水环境中邻苯二甲酸酯的分析检测及污染研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2008.
- [8] 张文娟, 王利军, 苏少林, 等. 西安市表层土壤中邻苯二甲酸酯 (PAEs) 含量与构成[J]. 环境监测管理与技术, 2020, 32(2): 37-41.