

利用时域反射仪测定饱和砂土中非水相液体^①

陈福新¹, 巨兆强², 刘晓娜¹, 钱天伟^{1*}

(1 太原科技大学环境与安全学院, 太原 030024; 2 中国科学院遗传与发育生物学研究所农业资源研究中心, 石家庄 050021)

摘要: 利用时域反射技术, 以饱和砂土和菜籽油、机油为研究对象, 室内模拟研究了非水相液体(NAPLs, non-aqueous phase liquids)污染土壤的介电常数和电导率的变化规律, 确定了饱和砂土中 NAPLs 含量的预测模型。研究表明: 饱和砂土中体积含油量在 $0 \sim 0.05 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ 时, 土壤介电常数并无显著变化; 随着 NAPLs 体积含量的进一步增加, 介电常数呈线性减小趋势; 土壤体积质量和 NAPLs 类型对相同饱和度的土壤介电常数未产生影响。饱和土壤的电导率与 NAPLs 含量存在良好的线性负相关关系($R^2=0.96$); 土壤体积质量对相同饱和度的土壤电导率未产生影响。

混合介电模型($\alpha=0.5$)高估了饱和砂土中 NAPLs 含量, 平均 RMSE 为 $0.038 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$; 参数 α 调整为 0.52 后, 混合介电模型提高了预测精度, 比原混合介电模型($\alpha=0.5$)预测精度可以提高 23.2%。本研究结果表明可利用时域反射技术监测污染土壤的介电常数与电导率并测定饱和土壤中 NAPLs 的含量。

关键词: 时域反射技术; 饱和砂土; 非水相液体; 介电常数; 混合介电模型

中图分类号: S152; X53

随着近年来石油化工工业的快速发展, 大量的有机污染物经由各种途径进入地下环境系统, 造成生态环境的严重破坏。有机污染物进入地下环境后, 大多以非水相液体(NAPLs, nonaqueous phase liquids)形式污染土壤和地下水。土壤中 NAPLs 是与水、气不相混溶的流体物质, 具有挥发性强的特点, 在特定条件下, NAPLs 可成为某些地方土壤和地下水持续性的污染源^[1]。非水相液体进入土壤、水环境会产生严重的危害, 对土壤的危害主要表现在 NAPLs 污染物进入土壤容易堵塞土壤孔隙, 令土壤透水、透气性降低^[2]; 改变土壤有机质的组成和结构, 引起土壤有机质的碳氮比(C/N)和碳磷比(C/P)变化等, 破坏生物生境, 导致土壤微生物群落和区系发生变化^[3]。同时, 土壤中 NAPLs 污染源的存在将在相当长的时间内持续而缓慢地向地下水中释放 NAPLs 污染物, 将会对用水安全和农作物安全产生极大影响, 对饮用水水源也构成极大威胁^[4]。因此, 近年来, 非水相液体对土壤和地下水的污染研究及治理越来越受到重视, 已成为当前发达国家地下水环境保护的重点课题之一。然而, NAPLs 泄露进入地下介质后的内在变化十分复杂, 监测的难度和准确性受到限制, 为了研究非水相

液体对土壤和地下水的污染, 越来越多的研究方法已被应用在这个领域中。

时域反射技术(TDR, time-domain-reflectometry)是一种利用电磁波在介质中的传播时间来确定介质性质的探测技术, 已经被广泛应用于工业和农业等多个领域。利用 TDR 通过测定传感器上时域反射波的起始和终止时间以及反射波幅度, 能够快速推算出土壤的介电常数、含水量和电导率^[5-7]。TDR 具有快速、准确、可连续原位测定、无辐射以及不破坏土壤样品等优点。国外研究者已有少量 TDR 测定土壤中 NAPLs 的研究, 在 NAPLs 污染土壤监测方面, Redman 和 Deryck^[8]及 Brewster 等^[9]首先通过模型试验研究了利用 TDR 监测饱和砂土中 NAPLs 的运移过程。Persson 等^[10-12]通过 TDR 对四相介质(水-砂-气-NAPLs)介电常数和电导率的测试结果, 提出了介质中水和 NAPLs 含量的预测方法。Ajo-Franklin 等^[13]利用 TDR 对饱和砂土介质中加入 NAPLs 后的介电常数进行了研究, 并运用相关模型对 NAPLs 的含量进行了预测。国内大部分有关 TDR 研究均侧重于土壤水分和溶液的监测。胡高伟等^[14]与业渝光^[15]利用 TDR 监测了海底沉积物中水合物的饱和度及生成过程。何飞等^[16]

基金项目: 国家自然科学基金项目(41271241)和山西省科技重大专项计划项目(20131101028)资助。

* 通讯作者(juzhq@sjziam.ac.cn)

作者简介: 陈福新(1989—), 男, 河北秦皇岛人, 硕士研究生, 主要从事环境科学研究。E-mail: cfx540621@163.com

对于 NAPLs 的研究则集中于污染土壤的修复方面；詹良通等^[17]以石英砂、柴油和水为对象，通过对柴油-水-气-砂土均匀混合介质介电常数和电导率的测试后发现，当 LNAPLs(轻非水相液体)污染物渗入非饱和和砂土层中时，TDR 方法的有效性取决于土层的饱和度。目前利用 TDR 监测 NAPLs 的相关研究还较为薄弱，NAPLs 对土壤电特性的影响以及污染土壤中 NAPLs 含量的定量预测相对较少。

因此，本研究采用菜籽油和机油作为 NAPLs 污染物的模拟材料，应用 TDR 测定饱和砂土中 NAPLs 含量，分析土壤介电特性和电导率随 NAPLs 含量变化的规律，探讨土壤中 NAPLs 含量的混合介电模型预测方法，并试图进一步改善模型预测土壤中 NAPLs 含量的精度。本研究不仅有助于深入认识 NAPLs 含量与土壤介电特性的关系，而且对研究污染土壤中水分运动和溶质运移等土壤物理过程及土壤污染监测方面具有重要的指导意义，以及在 NAPLs 污染土壤和地下水的修复等环境治理中具有重要的应用价值。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤为砂土，样品风干后粉碎、过筛(2 mm)。比重计法测定土壤机械组成，土壤砂粒(2 ~ 0.02 mm) 98%，粉粒(0.02 ~ 0.002 mm) 2%。实验中所用非水相液体(NAPLs)为菜籽油和机油，密度分别为 0.91 g/cm³ 和 0.88 g/cm³。

1.2 时域反射仪(TDR)以及探针标定

试验所用 TDR 主机为 TDR100(Compbell 公司，美国)，TDR 探头为三针式，设计长度 7.5 cm，探针间距 1 cm，直径 0.6 cm。探头通过 2 m 长的 50Ω 同轴电缆线连接到主机。

为了更精确地测量介电常数，对探头长度 L 进行标定。实验中 TDR 探头的长度利用 TDR100 通过对 TDR 波形上第一反射点(L_0)和第二反射点(L_1)确定并计算得到。 L_0 是在空气中将三根探针从最底部利用刀片短路得到^[18]， L_1 通过 WinTDR 软件分析 TDR 探头置于去离子水中的波形来确定。最后，探头长度 L 通过下面的公式计算得到：

$$L = (L_1 - L_0) / \sqrt{80.36} \quad (1)$$

式中：80.36 是实验室内 20℃ 时水的介电常数。标定过程重复 10 次， L 为 10 次测定的平均值。标定后探头长度为 7.50 cm。

TDR 可以测定介质的电导率，必须首先得到 TDR

探头的电导率几何参数。TDR 探头的几何参数(K_p)和包括电缆测试仪、连接器和同轴电缆的电阻(R_{cable})可以利用 TDR 探针插入已知电导率的溶液中标定得到。具体操作过程是：将探针插入一系列已知浓度(0.0、0.001、0.003、0.005、0.008、0.01、0.02、0.03、0.05、0.1 mol/L)的 KCl 溶液中，记录 TDR 波形曲线，同时，采用标准电导率仪(雷磁 DDS-307 型，中国上海科学仪器仪表有限公司)测定溶液的电导率。 K_p 和 R_{cable} 可以通过测得的电导率和已知公式计算得到。详细标定过程可参考 Heimovaara^[19]和巨兆强^[20]。标定过程在恒温室(20℃)中完成。

1.3 实验过程

恒定室温下，按照设定体积质量(容重)($\rho=1.4$ 、1.5、1.6 g/cm³)将一定数量烘干土样均匀填装到有机玻璃柱内。有机玻璃柱内径 8 cm，高 10 cm，柱底铺一张滤纸以防止柱内土壤样品损失。整个实验过程中土柱均置于电子天平上，便于实际进样量的观察与记录。实验开始后，利用精确注射泵，从柱底预留小孔缓慢注入去离子水，直至水分完全饱和土壤，保持 24 h。将 TDR 探针垂直插入土柱，测定水饱和状态下的介电常数和电导率。然后，立即将 NAPLs 以极低的速度(2 ml/min)从土柱底部注入，每间隔 10 ml 左右进样量记录 TDR 波形数据，分析计算介质的电导率和介电常数，同时记录天平数据计算样品进入的实际重量。NAPLs 注入过程直至计算介质的介电常数保持稳定后结束。

1.4 多相混合介电模型

NAPLs 替代水进入饱和砂土的过程中，介质为 NAPLs-水-砂土的三相混合介质。混合介电模型(CDM)可以被用来计算多相介质的介电常数值(K)，即用介质组成成分的体积含量及其介电常数之间的关系来描述：

$$K = [(1 - \phi)K_s^\alpha + (\phi - \theta_n)K_w^\alpha + \theta_n K_n^\alpha]^{1/\alpha} \quad (2)$$

式中： ϕ 为介质孔隙度； θ_n 为 NAPLs 的体积含量； K_w 、 K_s 和 K_n 分别为水、土壤和 NAPLs 的介电常数； α 是一个与电场方向有关的因子，一般给定 $\alpha=0.5$ ^[21]。

1.5 误差分析

为评价实验结果与模型预测的差异，测定值的准确性用均方根差(RMSE)来反映。RMSE 的表达式为：

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum(\theta_v - \theta_a)^2}{n}} \quad (3)$$

式中： θ_v 表示混合介电模型计算的 NAPLs 含量， θ_a 是实际测得的 NAPLs 含量， n 表示数据的样本个数。

2 结果与分析

2.1 饱和状态下 NAPLs 含量与土壤介电常数和电导率的关系

2.1.1 与介电常数的关系 饱和状态下 NAPLs 体积含量与介电常数的关系见图 1。由图 1a 可以看出,饱和土壤中菜籽油注入的开始阶段,体积含油量的增加对相对介电常数的影响并不明显。体积含油量在 $0 \sim 0.05 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, 土壤的介电常数在饱和点附近波动,变化很小,平均为 27.8。随着 NAPL 体积含量的进一步增加,介电常数呈现显著减小的趋势,并与体积含油量存在线性负相关关系,相关系数达 0.80。土壤介电常数随着 NAPLs 的持续增加呈直线减少趋势,这是因为菜籽油的介电常数是 4.4,远远低于土壤中水的介电常数(80.36, 20°C),因此水对于土壤介电常数测定的影响更大。随着体积含油量增加,饱和土壤中体积含水量就相对地减少,所以土壤介电常数相应地减小。

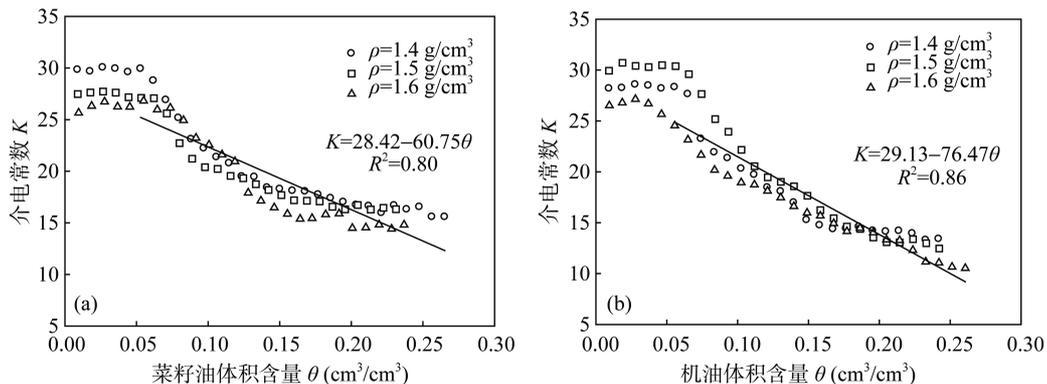


图 1 不同体积质量砂土饱和条件下 NAPLs 含量与介电常数的关系

Fig. 1 Dielectric constant of the saturated sandy soil measured as a function of NAPLs content

由图 1b 可以看出,对于机油来说,土壤饱和条件下其体积含量与介质介电常数的关系与菜籽油实验结果呈现一致的规律。当体积含油量大于 $0.05 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ 时,饱和土壤介电常数均随机油体积含量增加而减小。土壤介电常数从水分饱和时的 28~30 逐渐降低到 NAPLs 饱和的 10~15,介电常数与机油体积含量呈高度线性相关, $R^2=0.86$ 。

饱和土壤的介电常数并没有受到不同 NAPLs 的影响,菜籽油和机油在饱和土壤中含量相同时,介电常数并没有显著差异($P<0.05$),特别是在 $0.05 \sim 0.25 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ 范围内。机油和菜籽油同属于 LNAPLs,介电常数差异较小,因此二者对饱和土壤介电常数的影响差异不大。此外,相同的油饱和度条件下,土壤体积质量几乎对介电常数不产生影响。饱和土壤中影响介电常数的最大因素是液相含量,土壤颗粒本身的介电常数较小(5.0),因此液相体积含量相同条件下,

饱和状态下, NAPLs 的缓慢进入并没有影响土壤介电常数,而是保持一定数值。原因可能是蠕动泵从柱底小孔注入 NAPLs 的速度极其缓慢,体积含油量小, NAPLs 取代饱和砂土中的孔隙水比较困难,此时测得的介电常数仍是水饱和砂土时介质的介电常数;含油量达到 $0.05 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ 以后 NAPLs 逐渐取代水饱和砂土,因此介质的介电常数将会随体积含油量的增加而减小,这与李洪丽^[22]的实验结果一致。另一原因可能是在含水砂土中加入 NAPLs 引起了孔隙水电性质发生了变化^[23]。由于 NAPLs 密度小、粘着力强等特点,加入后更易发生吸附作用,注入的 NAPLs 和水由于体积不同导致二者在砂土表面形成了油包水膜,使介质产生了不同的极化效果,影响了砂土的介电特性。当达到饱和点之后, NAPLs-水-砂土暂时形成了较为稳定的三相体,导致体积含水量一定情况下增加 NAPLs 含量不再明显改变三相介质的介电常数。

饱和土壤的介电常数保持相等。

2.1.2 与电导率的关系 饱和状态下 NAPLs 体积含量与土壤电导率的关系见图 2。由图 2 可以发现,土壤电导率随着 NAPLs 含量的增加呈现下降趋势,并且二者呈良好的负决定线性关系,菜籽油、机油含量与电导率决定系数(R^2)分别为 0.97 和 0.95。随着菜籽油和机油体积含量从 0 增加到 $0.25 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$,土壤电导率从 $180 \mu\text{S}/\text{cm}$ 线性降低到 $80 \mu\text{S}/\text{cm}$ 左右。相同的油饱和度条件下,不同体积质量土壤的电导率基本相同,因此体积质量对油水饱和土壤的电导率不产生影响。不同 LNAPLs 试验结果对比发现,相同的体积含油量时,机油混合介质的电导率一般高于菜籽油混合介质的电导率。

饱和土壤中电流传导是土壤(包括矿物颗粒和液态水)中离子移动的结果,主要依靠土壤孔隙水中溶解离子传导的液相路径,与孔隙中溶液内的自由离子

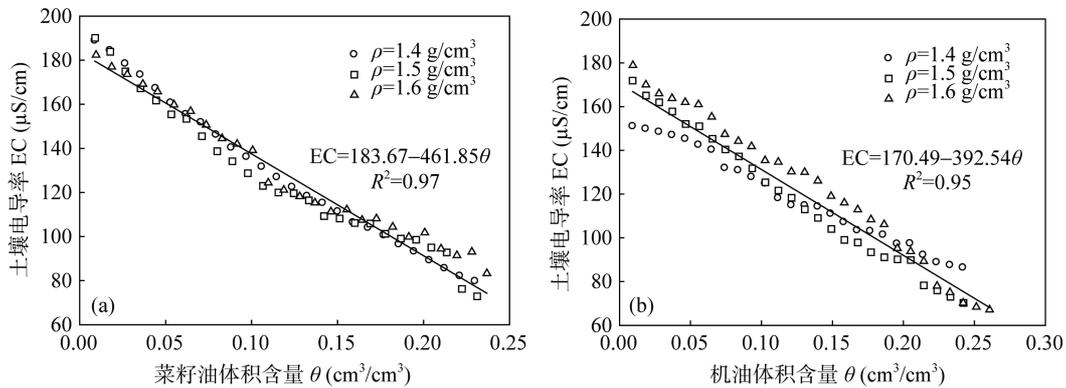


图 2 不同体积质量砂土饱和条件下 NAPLs 含量与电导率的关系

Fig. 2 Electrical conductivity of the saturated sandy soil measured as a function of NAPLs content

密切相关^[24]。Dalton 等^[6]首先利用 TDR 测定土壤电导率,认为电导率与土壤溶液浓度密切相关。土壤电导率依赖于土壤孔隙溶液的电导率和含水量。在本研究中,随着体积含油量的增加,饱和土壤中含水量相应地减少,溶解的导电粒子随之减少,因此土壤电导率降低。

2.2 混合介电模型预测饱和状态下土壤中 NAPLs 的含量

混合介电模型预测的机油体积含量与实测结果的对比情况见图 3。由图 3 可以看出,混合介电模型($\alpha=0.5$)高估了饱和砂土中 LNAPLs (机油)含量,不同体积质量(1.4、1.5、1.6 g/cm³)土壤中预测机油含量的 RMSE 分别为 0.041、0.031 和 0.043 cm³/cm³。调整参数 α 的大小为 0.52 后,发现除了低含量(<0.10 cm³/cm³)时预测值略低于实测值,混合介电模型能够较好地预测机油含量,平均 RMSE 为 0.02 cm³/cm³。因此,利用混合介电模型预测土壤中 LNAPLs 含量时,公式中 α 的大小可以确定为 0.52。

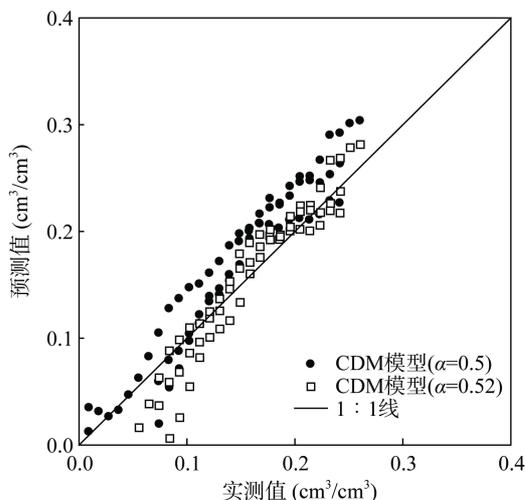


图 3 混合介电模型预测饱和砂土中机油含量与实际值的比较

Fig. 3 Relationship between the measured and estimated motor oil content in the saturated sandy soil

为了进一步验证混合介电模型($\alpha=0.52$)预测 LNAPLs 含量的精度,利用不同体积质量饱和砂土中菜籽油含量的实测结果与模型预测值进行比较,对比结果见图 4。由图 4 可以看出,混合介电模型调整参数 α 为 0.52 后,可以较好地预测土壤中菜籽油的含量,不同体积质量(1.4、1.5、1.6 g/cm³)土壤中预测含量 RMSE 分别为 0.026、0.022 和 0.033 cm³/cm³,比原混合介电模型($\alpha=0.50$)预测精度可以提高 23.2%。 α 是一个经验参数,考虑了土壤颗粒在电场中几何方位。许多研究提出了不同的 α 数值,范围是 0.45 ~ 0.65^[21,25]。本研究中, $\alpha=0.52$ 正好处于前人研究的 α 范围之内。

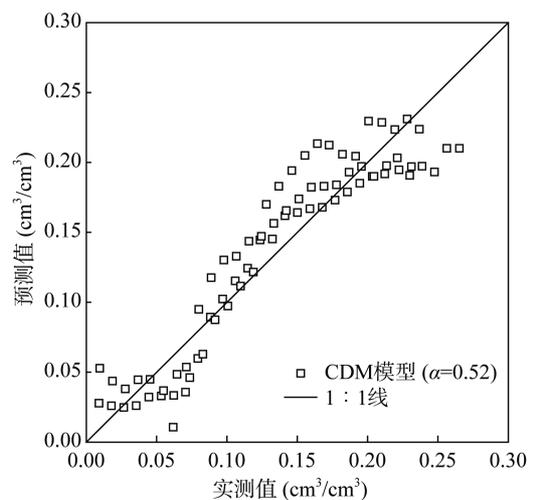


图 4 混合介电模型预测饱和砂土中菜籽油含量与实际值的比较

Fig. 4 Relationship between the measured and estimated rapeseed oil contents in the saturated sandy soil

3 讨论与结论

饱和土壤的介电常数随着 NAPLs 体积分量的增加呈直线减少趋势,这种减小的趋势与 Quafisheh^[26]的试验结果一致:无论汽油、柴油,还是四氯乙烯的加入,饱和土壤的介电常数均降低;Ajo-Franklin 等^[13]

也发现,随着 TCE 的加入,土壤介电常数降低程度可达 32%。

电导率随着 NAPLs 含量的增加呈直线下降趋势。电导率的大小主要受到土壤中含水量的影响,本研究中电导率与含水量之间的关系与 Kalinski 和 Kelly^[27]提出的体积含水量-电导率关系基本一致。Persson 和 Berndtsson^[10]研究表明,土壤电导率随着 NAPLs 含量增加而减小,并且认为是由于体积含水量的减少和土壤孔隙弯曲度的增加所导致的。Haridy 等^[12]发现,非饱和土壤属于非水液相-空气-土壤的三相介质,随着 NAPLs 含量增加土壤电导率并没有变化。相同的体积含油量时,机油混合介质的电导率略高于菜籽油混合介质的电导率。这是由于机油的密度(0.88 g/cm^3)较菜籽油的密度(0.91 g/cm^3)小,且都小于水的密度,进入相同含量时,机油混合介质的浓度较菜籽油混合介质浓度大。在相同温度下,电导率与液体浓度呈正相关关系^[28]。

混合介电模型($\alpha=0.5$)高估了饱和砂土中 NAPLs 含量,参数 α 调整为 0.52 后,混合介电模型预测精度提高,比原混合介电模型($\alpha=0.50$)预测精度提高 23.2%,平均 RMSE 为 $0.025 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ 。Moroizumi 和 Sasaki^[29]研究也发现,参数 α 调整为 0.38 后介电混合模型预测饱和土壤中蓖麻油的含量 RMSE 可以降低到 $0.01 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ 以下。Ajo-Franklin 等^[13]的研究结果表明,分别调整参数 $\alpha=0.38$ 和 $\alpha=0.46$ 后,介电混合模型预测的饱和土壤中 LNAPLs 含量和 DNAPLs(重非水液相)与实测值一致性均较好。Persson 和 Berndtsson^[10]发现,由于非饱和土壤是四相介质,混合介电模型($\alpha=0.5$)预测的 NAPLs 含量误差较大;而饱和状态下混合介电模型则可以较为容易地得到 NAPLs 含量。然而,参数 α 随 NAPLs 含量是变化的,并不是定值;如果 α 保持恒定,NAPLs 含量的 RMSE 大于 0.05 ^[10]。在本研究中,参数 α 调整为 0.52 后,两种 LNAPLs 含量(机油和菜籽油)预测的平均 RMSE 是 $0.29 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$,表明 α 可以恒定,并且预测误差较小。

参考文献:

- [1] 王丽. 轻非水相液体(LNAPL)污染土壤多相流实验研究[D]. 西安: 长安大学, 2010
- [2] 孙清, 陆秀君, 梁成华. 土壤的石油污染研究进展[J]. 沈阳农业大学学报, 2002, 35(5): 390-393
- [3] 刘五星, 骆永明, 滕应, 等. 我国部分油田土壤及油泥的石油污染初步研究[J]. 土壤, 2007, 42(2): 247-251
- [4] 李美玉. 石油污染土壤中石油烃微生物降解性能的研究[D]. 武汉: 中国石油大学, 2010
- [5] Topp G C, Davis J L, Annan A P. Electromagnetic determination of soil water content: Measurements in coaxial transmission lines[J]. Water Resour. Res., 1980, 16: 574-582
- [6] Dalton F N, Herkelrath W N, Rawlins D S. Time domain reflectometry: Simultaneous measurement of soil water content and electrical conductivity with a single probe [J]. Science, 1984, 224: 989-990
- [7] 巨兆强. 中国几种典型土壤介电常数及其与含水量的关系[D]. 北京: 中国农业大学, 2005
- [8] Redman J D, Deryck S M. Monitoring non-aqueous phase liquids in the subsurface with multilevel time domain reflectometry probes[M]// In Jones C C, Dowding C H, O'connor K M. Symposium and workshop on time domain reflectometry in environmental, infrastructure, and mining applications. Northwestern University: The Bureau, 1994: 207-214
- [9] Brewster M L, Redman J, Annan A. Monitoring a controlled injection of perchlorethylene in a sandy aquifer with ground penetrating radar and time domain reflectometry[J]. App. Geo. Env. Prob., 1992, 2: 611-618
- [10] Persson M, Berndtsson R. Measuring non-aqueous phase liquid saturation in soil using time domain reflectometry [J]. Water Resour. Res., 2002, 38(5): 221-228
- [11] Ochawa A, Kumor M. Time domain reflectometry (TDR)-measuring dielectric constant of polluted soil to estimate diesel oil content[J]. Arch Hydro-Eng. Environ. Mech., 2008, 55: 55-62
- [12] Haridy S A, Persson M, Berndtsson R. Estimation of LNAPL saturation in fine sand using time-domain reflectometry[J]. Hydrol. Sci. J., 2004, 49: 987-1000
- [13] Ajo-Franklin J B, Geller J T, Harris J M. The dielectric properties of granular media saturated with DNAPL/water mixtures[J]. Geophys. Res. Lett., 2004, 31: L17501
- [14] 胡高伟, 业渝光, 刁少波, 等. 时域反射技术测量海洋沉积物含水量的研究[J]. 现代地质, 2010(3): 622-626
- [15] 业渝光. 天然气水合物实验探测和测试技术[J]. 海洋地质前沿, 2011(6): 37-43
- [16] 何飞, 燕永利, 张家明, 等. 土壤含水层 NAPLs 污染修复技术的研究进展[J]. 油气田环境保护, 2008(3): 46-50, 62
- [17] 詹良通, 穆青翼, 陈云敏, 等. 利用时域反射法探测砂土中 LNAPLs 的适用性室内试验研究[J]. 中国科学: 技术科学, 2013(8): 885-894
- [18] Robinson D A, Chaap M S, Jones S B, et al. Considerations for improving the accuracy of permittivity measurement of bulk dielectric permittivity measurement using TDR: Air/water calibration, effects of cable length[J]. Soil Sci. Soc. Am. J., 2003, 67: 62-70
- [19] Heimovaara T J. Design of triple-wire time domain reflectometry probes in practice and theory[J]. Soil Sci. Soc. Am. J., 1993, 57: 1 410-1 417
- [20] 巨兆强. 土壤热导率曲线与电导率曲线: 水分过程的影响[D]. 北京: 中国农业大学, 2008
- [21] Roth K, Schuln R, Flüher H. Calibration of time domain reflectometry for water content measurement using a composite dielectric approach[J]. Water Resour. Res., 1990, 26: 2 267-2 273

- [22] 李洪丽. LNAPL 污染土壤介电性质的实验研究[D]. 长春: 吉林大学, 2013
- [23] 郭秀军, 武瑞锁, 贾永刚, 等. 不同土壤中含油污水污染区的电性变化研究及污染区探测[J]. 地球物理学进展, 2005, 20(2): 402–406
- [24] Friedman S. Soil properties influencing apparent electrical conductivity: A review [J]. *Comp. Electron. Agric.*, 2005, 46: 45–70
- [25] Dobson M C, Ulaby F T, Hallikainen M T, et al. Microwave dielectric behavior of wet soil-Part II: dielectric mixing models. *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens. Ge.*, 1985, 23: 35–46
- [26] Quafisheh N M. The use of time domain reflectometry (TDR) to determine and monitor non-aqueous phase (NAPLS) in soils[D]. Ohio: College of Engineering and Technology of Ohio University, 1997: 35–74
- [27] Kalinski R J, Kelly W E. Estimating water content of soils from electrical resistivity [J]. *ASTM Geotech. Test J.*, 1993, 16: 323–329
- [28] 刘成伦, 徐龙君, 鲜学福. 水溶液中盐的浓度与其电导率的关系研究[J]. *中国环境监测*, 1999(4): 21–24
- [29] Moroizumi T, Sasaki Y. Estimating the Non-aqueous-phase Liquid content in saturated sandy soil using amplitude domain reflectometry[J]. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2006, 72: 1 520–1 526

Determining Non-Aqueous Phase Liquids in Saturated Sandy Soil Using Time Domain Reflectometry

CHEN Fuxin¹, JU Zhaoqiang², LIU Xiaona¹, QIAN Tianwei^{1*}

(1 *Institute of Environmental Science, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China*; 2 *Center for Agricultural Resources Research, Institute of Genetics and Development Biology, Chinese Academy of Sciences, Shijiazhuang 050021, China*)

Abstract: The polluted sandy soils by rapeseed oil and motor oil were prepared artificially and then the correlation of the contents of the non-aqueous phase liquids (NAPLs) with soil dielectric properties and electrical conductivity was investigated with time domain reflectometry (TDR). The dielectric mixing model was used to predict NAPLs content and then calibrated by fitting a parameter of α . The results showed that soil dielectric constant did not change with oil content (v/v) below $0.05 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ in the saturated sandy soil. However, soil dielectric constant decreased with the increasing NAPLs content linearly above the oil content of $0.05 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$. Soil bulk density and the types of NAPLs did not affect soil dielectric constant for the same saturation of the soil. There was a linear negative correlation between the NAPLs content and soil electrical conductivity with $R^2=0.96$. Soil bulk density did not affect electrical conductivity for the same saturation of the soil. The dielectric mixed model with $\alpha=0.5$ overestimated the NAPLs content in the saturated sandy soil, with the average root mean square error of $0.038 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$. After adjusting the parameter α to 0.52, the predicting accuracy of the dielectric mixed model was increased by 23.2%. Therefore, TDR can be applied to determine the contents of NAPLs in contaminated soils.

Key words: Time domain reflectometry (TDR); Saturated sandy soil; Non-aqueous phase liquids; Dielectric constant; Dielectric mixing model