

浅层地下水卤代烃污染初步研究

张达政¹ 陈鸿汉¹ 李海明^{1,2} 邹胜章¹ 刘立才¹

(1.中国地质大学水资源与环境工程系,北京 100083;2.太原理工大学,山西 太原 030024)

摘要:笔者通过对某地区浅层地下水中卤代烃(三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙烯和三溴甲烷)的测试、研究和分析,阐明了该地区浅层地下水中卤代烃污染物主要是三氯甲烷、三氯乙烯和四氯乙烯,主要污染来源是露天堆放的垃圾场、排污河渠和特殊工业企业;确定了污染源分布和包气带岩性是决定该地区卤代烃污染的两个主要因素,冲洪积扇顶部和潜水—承压水过渡带是卤代烃污染的高浓度区,最后对该地区卤代烃污染物的形成和迁移转化机理进行了初步探讨。

关键词:浅层地下水;卤代烃;地下水污染

中图分类号:P641.3 文献标识码:A 文章编号:1000-3657(2002)03-0326-04

卤代烃是一类具有特殊气味的对人体有害的物质,一般通过呼吸、皮肤接触和饮水等3条途径进入人体^[1]。由于其中很多是致癌、致畸和致突变的“三致”污染物,因此,特别引起人们的关注。美国129种优先监测污染物中包括了20多种卤代烃;中国环境优先监测和控制污染物中也包括部分卤代烃;欧共体公布的“黑名单”上,排在首位的也是卤代烃^[2]。现在西方发达国家在地下水卤代烃污染研究方面,已深入到污染机理和治理技术的研究。而在我国,这方面的研究才刚刚起步。

由于世界上很多地区主要以地下水为供水水源,因此,研究有机污染物进入地下水系统后的迁移转化规律具有重要的理论和现实意义。本文就某地区浅层地下水中卤代烃污染初步予以探讨。

1 研究区水文地质概况

研究区属于典型的山前冲洪积扇,地势西北高,东南低,具有明显的水平分带性,大致由西北向东南,含水层岩性颗粒由粗变细,含水层由单一逐渐变为多层。地下水总体流向亦是自西北向东南。山前是渗透性能好的砂卵石含水层分布区,水交替强烈,地下水开采以潜水为主,至冲洪积平原中下部地区,潜水含水层渗透性逐渐变差,此段地下水开采以承压水为主。

2 研究区卤代烃污染物检出特征

通过2000~2001年4次对研究区浅层地下水中的三氯甲烷、四氯化碳、三溴甲烷、三氯乙烯和四氯乙烯的检测分析

(HP-6890气相色谱仪),卤代烃中除三溴甲烷很少检出外,其他组分检出率都很高(图1)。参照美国EPA标准(三氯甲烷100 μg/L,四氯化碳5 μg/L,三氯乙烯5 μg/L,四氯乙烯5 μg/L),不少井点已经超标,而且其检出浓度值重现性也较好。

从图1可以看出,三氯甲烷检出率除2001年5月外,均大于50%,而2001年7月达到100%,扣除偶然因素,也说明研究区三氯甲烷检出率很高,而且分布广泛,具有面状分布的特征。三氯甲烷不溶于水,易挥发,在光照下可被空气中的氧化生成剧毒的光气,因而不容易进入地下水。因此,目前其污染来源和污染途径还不清楚。三氯乙烯和四氯乙烯检出率也很高,在20%~70%之间,这与国外研究结果基本一致^[3]。这两种烯烃均为不饱和卤代脂肪烃类化合物,几乎不溶于水,易挥发。目前,主要用作金属、电子元件的脱脂和清洗,在干洗、电镀、五金及电子行业中应用也很广泛。研究区检测出的这两种烯烃的高浓度井点主要分布在冲洪积扇顶部和潜水—承压水过渡带的某些特殊工业区。

3 地下水卤代烃污染初步分析

根据研究区检出的卤代烃分布特征,作者认为,该区域卤代烃的污染主要与污染源分布和包气带岩性有关。据此,作者选取冲洪积扇不同地段12个典型样本进行对比分析,其中,7、9号井位于冲洪积扇顶部;1、2、3、4、5、6、8、11号井位于冲洪积扇中部,分布在潜—承压水过渡带;12号井位于冲洪积扇扇缘部分,属于承压水含水区浅井;10号井属于基

收稿日期:2001-12-10;改回日期:2002-05-08

基金项目:国家自然科学基金项目(49832005)和北京市水资源与环境工程重点实验室联合资助。

作者简介:张达政,男,1974年生,硕士研究生,主要从事水环境污染及治理方面的研究工作。

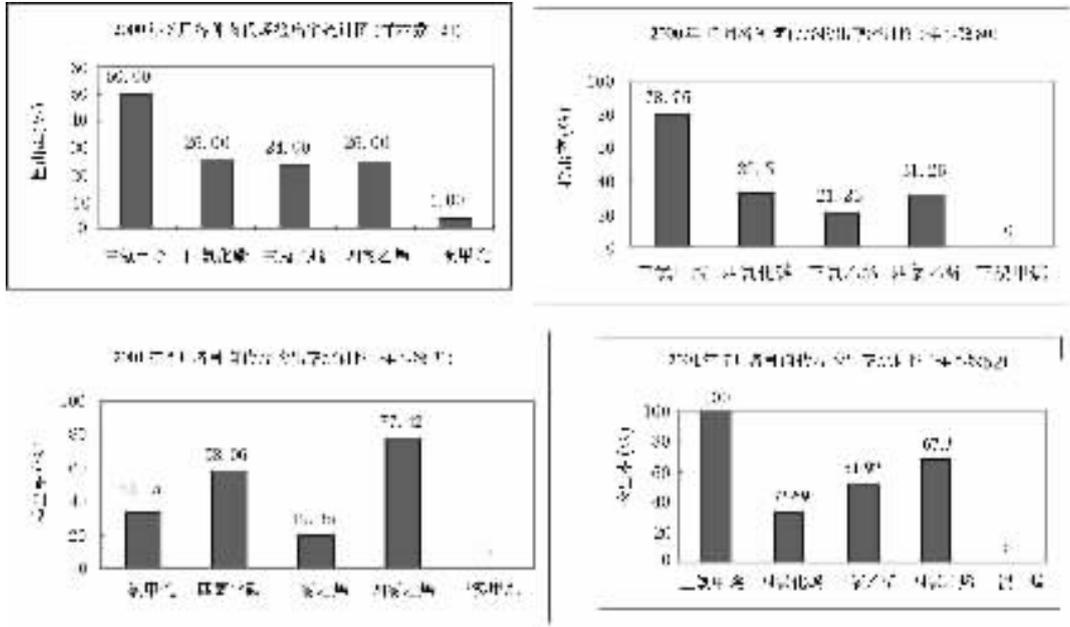


图1 2000~2001年主要卤代烃检出率图

Fig. 1 Detection ratio of the main halogenated hydrocarbons in 2000~2001

由中国地质大学(北京)水资源与环境工程实验室测试, 卤代烃检测0.05μg/L

岩山区第四系浅井, 主要用做对照。下面将2000年和2001年各井丰、枯水期主要卤代烃检测结果进行对比研究(表1)。

3.1 卤代烃进入地下含水层的污染源分析

污染源是指造成环境污染的污染物发生源, 研究区地下水中的卤代烃污染主要来源于露天垃圾堆放场、排污河渠和工业上大量使用各种有机溶剂。

在该研究区, 不同地段污染源不同, 导致的污染结果也不一样。在冲洪积扇顶部的7号井, 属于某工厂工业和饮用水井, 该井中主要卤代烃污染物是三氯甲烷和三氯乙烯, 其中三氯乙烯已经超标或接近超标。在现场, 井泵房周围堆放有本厂工业垃圾和小部分生活垃圾, 厂内地表随处可见清洗机床油污和其他污水。井西南, 原为底部没有采取任何防渗措施的大型垃圾堆放场, 现已填平, 部分建成小区。通过在井周围所取包气带土样的淋滤实验结果表明, 土样中也主要含有地下水中检出的三氯甲烷和三氯乙烯^[4]。张兰英^[5]的研究也表明, 有机污染物在距垃圾场最近的地下水中的含量和种类最多, 甚至离垃圾场1000 m处仍然存在。因此, 可以推断井边厂内垃圾、清洗排污和填埋的垃圾场经过大气降雨淋滤后的垃圾淋滤液可能是7号井卤代烃污染的主要来源。

在潜水—承压水过渡带, 即在冲洪积扇中部, 属于老工业区, 且有该区最大的排污河渠通过, 这是造成该区污染的主要来源。如4、6号井三氯乙烯检出浓度很高, 污染较为严重。特别是8号井, 位于某铁路段下游居民区中, 且紧靠某货场, 其中的三氯乙烯和四氯乙烯浓度都很高, 四次测试结果都很接近, 而且大大超过EPA标准的5μg/L。主要可能是由于该货场和该铁路段在清洗过程中, 常常要使用有机溶

剂, 并顺地表直接排放。通过在地下水流向上对该井上下游水井对比取样分析, 该货场和该铁路段上游A井虽距排污沟很近, 三氯乙烯几乎没有检出, 说明排污沟不是8号井三氯乙烯的污染源, 而在8号井下游100 m的B井中三氯乙烯很高, 但比8号井稍低, 即沿着地下水流向, 污染物浓度减小, 这样基本可以确定货场和铁路段是8号井的主要污染源。而且, 8号井三氯乙烯丰枯水期浓度很高, 重现性非常好, 一方面说明污染源稳定, 另一方面说明污染物也很固定, 从而更进一步可以确定8号井卤代烃污染主要来自该铁路货场和该铁路段的清洗排污(图2)。

在冲洪积扇前缘, 主要为农业区, 地下水卤代烃污染主要来自污水灌溉, 其他污染源很少。另外, 污灌主要集中在夏秋季节, 所以, 卤代烃浓度具有很明显的时间性。如12号井, 几乎只有三氯甲烷, 而且只在丰水期有检出, 且浓度很低。

在基岩山区, 植被较好, 人为污染很少。在10号井中除三氯甲烷外, 其他卤代烃几乎都低于检出限, 但三氯甲烷在深浅井也均有检出, 考虑到检测误差, 基本可以认为没有污染。

3.2 卤代烃进入地下含水层的污染途径分析

污染途径是指污染物进入地下含水层的方式, 包气带岩性是决定卤代烃进入含水层的主要因素。因此, 对于冲洪积扇这类特殊地质条件来说, 即使是相同污染来源, 在冲洪积扇的不同地段, 其污染结果也具有明显的差异。

在冲洪积扇顶部, 包气带颗粒粗, 渗透性能好, 地表污染物很容易进入地下含水层, 而且表现出丰枯水期浓度差异。如7号井, 4种卤代烃检出浓度, 总体上是丰水期高于枯水期。主要是因为, 在丰水期, 除了直接从地表淋滤污染物

表1 2000~2001年主要卤代烃丰、枯水期浓度对比
Table 1 Comparison of the concentrations of the main halogenated hydrocarbons between the high-water period and low-water period in 2000-2001

井编号	取样时间	三氯甲烷	四氯化碳	三氯乙烯	四氯乙烯
1	2000年丰水期	10.94	ND	4.86	5.52
	2000年枯水期	2.32	ND	4.77	2.22
	2001年丰水期	13.91	ND	ND	1.5
2	2000年丰水期	1.33	ND	ND	2.99
	2000年枯水期	0.23	ND	ND	12.43
	2001年丰水期	8.13	ND	0.59	3.98
3	2000年丰水期	0.54	ND	9.43	0.57
	2000年枯水期	1.04	ND	4.98	0.48
	2001年丰水期	7.14	ND	4.43	0.27
4	2000年丰水期	4.24	0.78	29.85	0.26
	2000年枯水期	2.43	0.95	31.58	0.42
	2001年丰水期	7.77	0.5	49.19	0.12
5	2000年丰水期	0.5	ND	0.99	0.54
	2000年枯水期	1.09	0.14	1.28	1.03
	2001年丰水期	3.09	0.11	1.09	2.43
	2001年枯水期	7.36	ND	1.12	1.96
6	2000年丰水期	4.62	0.47	14.73	ND
	2000年枯水期	5.45	0.85	20.64	1.05
	2001年丰水期	9.33	0.32	13.17	ND
7	2000年丰水期	8.98	0.3	27.85	0.11
	2000年枯水期	4.24	0.24	22.07	0.24
	2001年丰水期	8.15	0.18	34.91	0.22
	2001年枯水期	12.18	ND	28.92	ND
8	2000年丰水期	1.56	0.12	42.2	123.1
	2000年枯水期	3.03	0.3	31.51	48.5
	2001年丰水期	2.63	0.11	43.64	43.35
	2001年枯水期	5.78	0.16	39.87	25.35
9	2000年丰水期	1.62	0.56	2.68	0.46
	2000年枯水期	1.13	0.13	ND	2.73
	2001年丰水期	4.22	0.3	0.81	4.76
10	2000年丰水期	ND	ND	ND	ND
	2000年枯水期	0.28	0.1	ND	ND
	2001年丰水期	5.39	ND	ND	ND
11	2000年丰水期	1.2	ND	0.32	3.3
	2000年枯水期	1.06	ND	ND	1.28
	2001年丰水期	7.13	ND	ND	2.17
12	2000年丰水期	2.97	ND	ND	ND
	2000年枯水期	1.15	ND	ND	ND
	2001年丰水期	ND	ND	ND	ND
	2001年枯水期	5.84	ND	ND	1.34

注:单位为 $\mu\text{g/L}$;ND—表示低于检测限 $0.05\mu\text{g/L}$;中国地质大学(北京)水资源与环境工程实验室测试。

质进入地下水之外,山前侧向流还经常浸洗垃圾场底部的回填物,使其中的污染物随之进入地下水中,以及丰水期水位上升过程中不断溶解原来包气带中的残留污染物,都会致使丰水期地下水卤代烃污染物浓度保持高水平。在枯水期,污染物主要来自井周围的污染源和丰水期停留在本地的污染物。已经建成小区的地方,地表已经硬化或被覆盖,地表污染物难以下渗,虽然垂直污染大大减少,但侧向补给的地下水中仍然含有大量污染物,并在不断开采的情况下,地下水水体出现相对浓缩现象。因而,卤代烃污染物在枯水期也会保持高水平,但比丰水期稍低,这说明在冲洪积扇顶

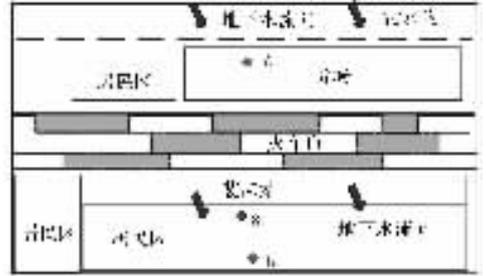


图2 8号井周围污染物运移示意图

Fig. 2 Diagram of contaminant migration around well No.8

部,由于包气带岩性的差异,垂向径流在卤代烃污染物运移中起主要作用,同时也反映出区域地下水位的大幅度下降,对地下水水质恶化的促进作用。但9号井虽然也在冲洪积扇顶部,由于周围没有明显污染源,垂向污染少,而且地下水径流强烈,侧向污染物很容易被水流带走,因而各种污染物浓度不高(图3)。

在冲洪积扇中部,表层岩性颗粒较扇顶细,粘性土夹层增多,渗透性变小,因而垂向污染减小。但是,一方面,地下水水位埋深减小,又使得地表污染物较为容易进入地下含水层;另一方面,上游污染物侧向径流,致使在过渡带夹层中富集,而造成该段卤代烃浓度也较高。如4、6、8号井的三氯乙烯和四氯乙烯的污染,一是因为周围有明显的污染源,二是排污河流的侧向渗漏和侧向径流所带来的污染物在过渡带被截留,从而形成高浓度区。而1、2、3、5、11号井周围没有特殊污染源,污染物主要来自上游,致使污染物浓度比4、6、8号井低。

在冲洪积扇前缘,由于该段包气带主要以粘性土为主,垂向渗透很小,因而防护性能好。地表污染物比较难于进入地下含水层,而且侧向污染物经过过渡带的截留和吸附,到达扇缘部分浓度已经很小,因而污染也较轻。

3.3 水岩相互作用原理对地下水中的卤代烃污染初步分析

无论在包气带还是饱和带,地下水和含水介质之间长期的相互作用,导致了地下水各种化学组分的变化,这也是导致在不同时间和不同的地质条件下卤代烃浓度出现时空分布不均匀性的主要原因。从水动力学角度来说,地下水中的卤代烃都是通过水作为载体的,因而,地下水水流场是决定其分

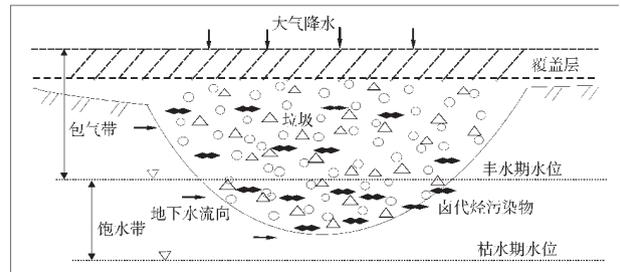


图3 砂石坑回填的垃圾堆放场卤代烃污染过程示意图

Fig. 3 Diagram of the contamination process of halogenated hydrocarbons in a waste-filled sand pit

布的一个重要因素。在某一局部地下水流域范围内,在同一污染源的下流,如本次检测的冲洪积扇顶部的8号井周围,沿着地下水流向,污染物浓度呈降低的趋势,而且,随着污染晕范围的增大,污染物浓度逐渐减小。另外,地下水对流和弥散作用又同样影响到卤代烃的扩散和迁移。在冲洪积扇顶部,地下水径流强烈,水流速度快。对含水层内的残留污染物冲刷作用大,有利于污染物的扩散。这就是冲洪积扇顶部地表没有明显污染源的井点,检测出的卤代烃浓度不高的主要原因。

再从水化学角度来看,地下水与含水岩层相互之间,通常表现为吸附、解吸和溶滤作用。

在卤代烃进入包气带过程中,首先吸附在有机碳固体颗粒表面,当吸附量达到饱和以后,污染物质才可能进入到地下含水层,因而会出现12号井周围污灌区深井中,深井中检出卤代烃种类少,浓度低,浅井中卤代烃检出项数多,浓度较高。另外,不同的含水介质中,粘性土明显比砂类土吸附性能好,所以,在过渡带,粘性土夹层增多,污染物很容易被粘性土夹层截留。在丰水期,由于地下水水位的上升和地表水的下渗,原来吸附在包气带固体颗粒上的卤代烃会解吸和溶滤到地下水中,从而在过渡带易形成高浓度区。这种解吸和溶滤作用对卤代烃浓度的影响主要取决于地表污染下渗速率和侧向径流稀释作用所做贡献的比例。如果侧向稀释作用为主,就会出现4、6号井四氯化碳和三氯乙烯丰水期浓度比枯水期浓度低的现象(表1),这种井点往往分布过渡带下游。反之,丰水期浓度就会高于枯水期。这种井点主要是周围有大型污染源,并且分布在冲洪积扇顶部,如7号井就是这样。

4 结 语

通过对该研究区卤代烃污染的初步研究,可以得出以下结论:

(1)随着工农业的发展,该研究区地下水中不仅存在无机污染,而且存在有机卤代烃污染。

(2)由于污染源的种类和含水系统的防护性能不同,在冲洪积扇顶部,污染源主要以垃圾堆放场和工业企业为主,而且包气带垂向渗透性能好,因而卤代烃浓度高,污染较严重;中部主要是大型排污河渠,但过渡带粘性土夹层增多,使污染物容易富集,也形成卤代烃高浓度区;扇缘主要污染是污灌,但包气带防护性能好,污染较轻。

(3)没有采取防渗措施的露天垃圾场、排污河渠、污灌和特殊工业企业是该区卤代烃污染物的主要来源。由于污染源和包气带岩性不同,造成该区污染物分布的差异。

(4)地下水卤代烃污染存在空间分布上的不均匀性和时间上的瞬时性。卤代烃主要存在于浅层地下水中,但深井也有少量检出;另外,丰、枯水期卤代烃在地下水中的浓度也因污染源和包气带岩性不同而有很大差异。因而对于浅层地下水系统中卤代烃污染物的迁移转化规律及其机制有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 许幼云,顾译南,等译.饮水与健康[M].北京:人民卫生出版社,1982.
- [2] 中国环境优先监测研究课题组.环境优先污染物[M].北京:中国环境科学出版社,1989.
- [3] Partick R, Ford E and Quarles J. Groundwater contamination in the U.S.A.[M].University of Pennsylvania Press,1987.
- [4] 李海明,陈鸿汉,钟佐葵,等.垃圾堆放场氯代脂肪烃对浅层地下水的污染特征初步分析[J].地球科学—中国地质大学学报,2002,27(2):227~228.
- [5] 张兰英,韩静磊,安胜姬,等.垃圾渗沥液中有有机污染物的污染及去除[J].中国环境科学,1998,18(2):184~188.

Halogenated hydrocarbon contaminants in shallow groundwater

ZHANG Da-zheng¹, CHEN Hong-han¹, LI Hai-ming^{1,2},
ZOU Sheng-zhang¹, LIU Li-cai¹

(1.China University of Geosciences, Beijing 100083, China

2.Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China)

Abstract: Through an analysis of shallow groundwater in a certain area, this paper introduces the main halogenated hydrocarbon contaminants (CHCl_3 , CCl_4 , $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$, $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$, CHBr_3) in shallow groundwater in the area, and illustrates that the main contaminants of halogenated hydrocarbons are CHCl_3 , $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ and $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ and that the main contamination sources of halogenated hydrocarbons in shallow groundwater are large open waste areas with no defending measures, sewage rivers and ditches and special industrial enterprises, and confirms that the two main factors for the contamination of halogenated hydrocarbons are the distribution of contamination sources and the lithology of the aeration zone and that the high-concentration regions of halogenated hydrocarbons are the top of the alluvial-diluvial fan and the transitional zone between phreatic water and confined water. This paper also preliminarily explores the formation, migration and transformation mechanisms of halogenated hydrocarbons in this area.

Key words: Shallow groundwater; halogenated hydrocarbons; groundwater contamination