

浑河冲洪积扇地典型地区浅层地下水有机污染现状及成因分析

马宏伟,崔健,李霄,杨泽,齐雷 (中国地质调查局沈阳地质调查中心,辽宁沈阳 110034)

摘要 地下水的有机污染已引起了包括我国在内的许多国家的重视。通过对浑河冲洪积扇地 113 组浅层地下水水样分析,论述了浑河冲洪积扇地典型地区地下水有机污染的状况,并对地下水中有有机污染的来源进行了分析。研究表明,研究区内有机物污染可能已威胁到居民的饮水安全,有机污染来源包括天然和人为两个方面。

关键词 浑河;浅层地下水;有机污染;成因分析

中图分类号 S273.4 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2013)11-04972-03

Organic Pollution Status and Cause Analysis of Shallow Groundwater in Typical Areas of Hun River Alluvial Fan
MA Hong-wei et al (Shenyang Geological Survey Center of China Geological Survey Bureau, Shenyang, Liaoning 110034)

Abstract Organic pollution of groundwater has attracted the attention of many countries, including China. Through analysis of 113 shallow groundwater samples collected from Hun River alluvial fan, the organic pollution status of Hun River alluvial fan typical groundwater were reviewed, organic pollution source of groundwater were analyzed. The results showed that organic pollution in study area may threaten the safety of residents' drinking water, the source of organic pollution includes two aspects of nature and man-made.

Key words Hun River; Shallow groundwater; Organic pollution; Cause analysis

随着经济的发展,地下水的污染负荷不断加大^[1-2],特殊有机污染物的排放与日俱增,而其中一些往往难以降解,并具有生物累积性和“三致”作用或慢性毒性。因此,地下水有机污染威胁到城市的饮水安全和生态环境^[3-4]。而浅层地下水更易受到污染的影响,研究区位于浑河冲洪积扇地上,经济发达,地下水水量丰富,埋藏较浅,便于开采利用。笔者对沈阳市的浅层地下水有机污染状况进行调查评价,为

其地下水资源保护和有机污染防治提供依据。

1 地下水有机污染状况

1.1 采样方法及有机化学分析项目 2009 年 8~10 月,按照 10 组/100 km² (1:50 000 精度)的要求,在面积 1 000 km² 的研究区内采集地下水有机样品 113 组,地表水有机样品 5 组。剔除 21 组地下水有机质量控制样品,余下的 92 组样品分两个阶段完成。地下水有机采样点分布如图 1 所示。有

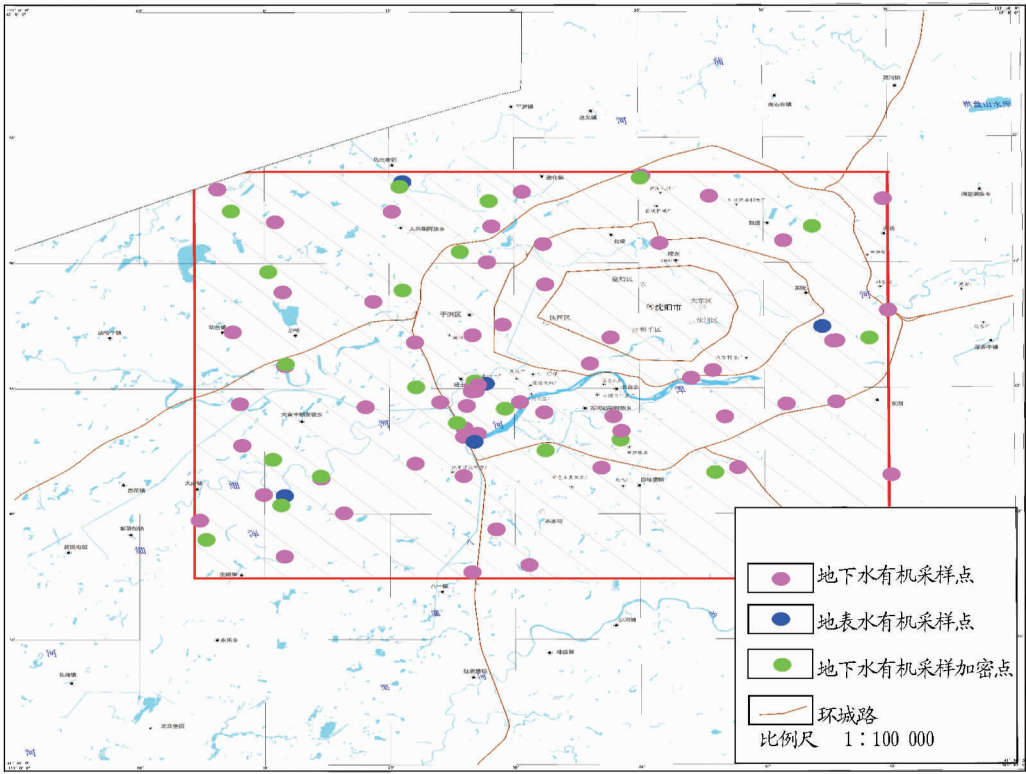


图 1 浑河冲洪积扇典型地区地下水有机采样点分布

基金项目 国土资源大调查工作项目(1212010913004)。
作者简介 马宏伟(1983-),男,满族,吉林长白人,工程师,从事水文地质与环境地质研究,E-mail:mhw83@163.com。
收稿日期 2013-03-17

机化学分析项目参照中国地质调查局《地下水污染地质调查评价规范》^[5]中有有机测试必测指标(五大类 34 项),其中卤代烃 15 种、氯代苯类 5 种、单环芳烃 5 种、有机氯农药 11

种、多环芳烃 1 种,分析了地下水有机污染的检出情况与区域分布特征。

1.2 地下水有机污染检出特征 研究区内共检测出五大类 30 种有机污染物,占检测有机物总数的 81.08%,1 种以上污染物检出点 71 个,检出率 77.17%,单点最多检出 17 种,含量最大超标倍数 144.46 倍。

1.2.1 有机污染物种类检出特征。检测出的 30 种有机污染物中,卤代烃 13 种、氯代苯类 4 种、单环芳烃 4 种、有机氯农药 6 种、多环芳烃 1 种。各类污染物检出情况对比见表 1。

表 1 各类有机污染物检出特征

有机污染物	检出种类数	检出点数	检出率//%
卤代烃	14	54	58.70
氯代苯类	5	10	10.87
单环芳烃	4	18	19.57
有机氯农药	6	29	31.52
多环芳烃	1	37	40.22

1.2.2 有机污染物检出特征。在 92 个采样点中,苯并(a)芘检出点最多,为 37 个,检出率 40.22%;其次是 1,2-二氯丙烷,检出点 35 个,检出率 38.04%;再次为 1,2-二氯乙烷和总六六六,检出点分别为 32 和 28 个,检出率分别为 34.70% 和 30.43%(表 2)。

表 2 有机污染物检出情况

有机污 染物	采样 点数	检出 点数	检出 率//%	超标 点数	超标 率//%
三氯甲烷	92	19	20.65	1	1.09
四氯化碳	92	3	3.26	0	0
1,1,1-三氯乙烷	92	0	0	0	0
三氯乙烯	92	7	7.61	0	0
四氯乙烯	92	6	6.52	1	1.09
二氯甲烷	92	1	1.09	1	1.09
1,2-二氯乙烷	92	33	35.87	0	0
1,1,2-三氯乙烷	92	1	1.09	0	0
1,2-二氯丙烷	92	36	39.13	4	4.35
溴仿	92	2	2.17	0	0
氯乙烯	92	5	5.43	1	1.09
1,1-二氯乙烯	92	4	4.35	0	0
1,2-二氯乙烯	92	10	10.87	0	0
氯苯	92	8	8.70	0	0
邻二氯苯	92	3	3.26	0	0
对二氯苯	92	7	7.61	0	0
1,2,4-三氯苯	92	8	8.70	0	0
苯	92	9	9.78	1	1.09
甲苯	92	15	16.30	0	0
二甲苯	92	7	7.61	0	0
乙苯	92	1	1.09	0	0
苯乙烯	92	0	0	0	0
总六六六	92	28	30.43	0	0
α-六六六	92	18	19.57	0	0
β-六六六	92	27	29.35	0	0
γ-六六六	92	3	3.26	0	0
δ-六六六	92	11	11.96	0	0
六氯苯	92	1	1.09	0	0
总滴滴涕	92	0	0	0	0
p,p'-DDD	92	0	0	0	0
p,p'-DDE	92	0	0	0	0
o,p'-DDT	92	0	0	0	0
p,p'-DDT	92	0	0	0	0
苯并(a)芘	92	37	40.22	1	1.09

1.2.3 单点检出有机污染物特征。该次工作的一个特点

是有机污染检出点较多,且单点检出污染物种类也较多,单点最多检出有机物 17 种。污染物未检出的有 21 个点,检出 1 种污染物的 17 个点,2 种的 14 个点,3 种及以上的 40 个点(图 2)。

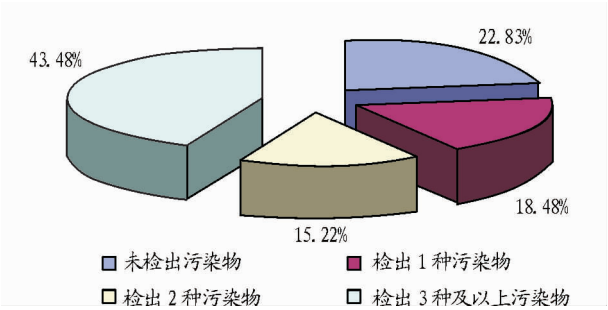


图 2 单点检出有机污染物对比

1.2.4 有机污染物含量特征。研究区内有机污染检出点虽然较多,但超标点仅有 8 个[《地下水质量标准》(2008 年报批修改稿)^[6]中 III 类水的水质标准],超标污染物仅有 5 种。含量超标最大的是苯并(a)芘,超标 144.66 倍。超标污染物含量特征见表 3。

1.3 地下水有机污染区域特征

1.3.1 加密点组有机污染对比。为了探讨有机污染物的污染分布范围,根据第 1 批样品测试结果,选取 22 个有机污染较多的样点进行加密取样。加密点一般选取同村屯或相邻村屯点,每组加密点间距 10~1 500 m 不等。通过对比 22 组加密点的测试结果可知,有 3 组样点都无检出,1 组(dx043 和 dx098)检出污染物种类相同,浓度相近,其余点组污染物检出都不尽相同。dx043 和 dx098 间距最近,相距 10 m。由此可知,地下水有机物污染仅仅是很小范围尺度内的点状污染。

1.3.2 地下水有机污染区域分布特征。将地下水采样点分布与土地利用图相结合(图 3),可知有机污染物检出点及超标点大多分布在城镇居民地、工业区及旱田区,水田区和绿地地区检出点很少;此外,研究区浑河上游冲洪积扇地区有机污染物未检出点较之中游、下游要多一些。

由图 3 可知,以研究区所在城市三环绕城高速为界,将研究区分为城市集中区和城乡结合带两部分,92 个地下水样品中 47 个来自城区,45 个来自城乡结合带。从表 4 可知,城区采集的 47 个样品中仅有 2 点未检出有机物,而城乡结合带的 45 个样品中有 19 点未检出;城区检出的三大类有机污染物的 5 种超标,而城乡结合带只有两大类 2 种有机污染物超标。由此可见,研究区内生活集中区和工业地区地下水污染情况普遍,污染物种类繁多,情况不容乐观。除此之外,夹河水源、竞赛水源、李巴彦水源、李官水源和郎家水源等供水水源附近也有有机污染物检出,这些生活供水水源可能受到了有机污染物的威胁。

2 地下水中有有机污染物的成因分析

有机污染物包括对人类健康或生态环境造成不利影响的天然和人为形成的物质。

2.1 有机物的天然来源 在天然的水文地质条件下,当含

水层与含油层、煤系地层有着密切的水力联系时,地下水便存在相应的有机污染质。一般来说,绝大多数地区的地下水中至少存在着痕量天然有机化合物,其中主要是腐殖酸,特别是在森林草原地区,尽管其本身对地下水的污染并不突出,但它可导致和增加重金属以及其他有机物质在地下水中的活动性^[7]。

表3 超标有机污染物含量特征

有机污染物	采样点数	浓度范围 μg/L	地下水三级 标准//μg/L	超标点数	超标率	超标点号
三氯甲烷	92	0.12 ~ 116.82	60.00	1	1.09	dx160
四氯乙烯	92	0.43 ~ 74.06	40.00	1	1.09	dx019
1,2-二氯丙烷	92	0.14 ~ 30.39	5.00	3	3.26	dx029, dx064, dx151
苯	92	0.22 ~ 109.63	10.00	1	1.09	dx064
苯并(a)芘	92	0.002 ~ 1.446	0.01	4	4.35	dx034, dx133, dx150, dx151

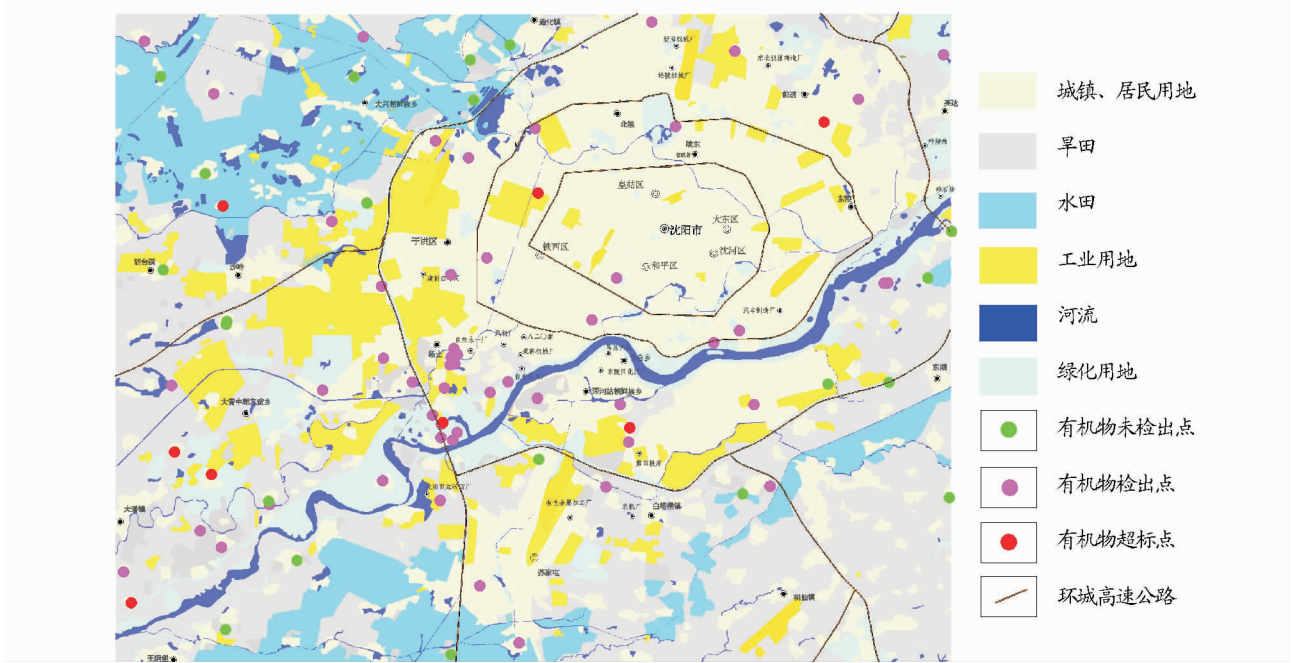


图3 地下水采样点土地利用分布特征

表4 城区与城乡结合带有机污染物检出情况

区域	采样点数	未检出点数	检出点数	检出率//%	超标点数	超标率//%	超标污染物种类	超标污染物数目
城区	47	2	45	95.74	4	8.51	卤代烃,多环芳烃,单环芳烃	5
城乡结合带	45	19	26	57.78	4	8.89	卤代烃,多环芳烃	2

2.2 人类活动中排放的有机污染物 由人类活动造成的地下水污染比较普遍,污染源多且分布广。各种有机废水的排放、地下输油管道的破裂、煤气管道泄漏、农药的使用、居民生活污水下渗、地下储油库的突发事件、垃圾堆放场的淋滤等都导致地下水遭受有机污染^[8]。

2.2.1 城市污水和工业废水。氯代溶剂广泛应用于脱脂、干洗等现代工业中,对地下水质的威胁最大,普遍出现在研究区地下水中。检测结果表明,在地下水检出样品中都发现了11种挥发性氯代链烃,检出率最高的是1,2二氯丙烷及1,2二氯乙烷,分别为39.13%和35.87%;其次是三氯甲烷、氯苯、三氯乙烯、四氯乙烯、二氯甲烷、氯乙烯等。研究区主要河流为浑河与细河,由于大量工业污水排入浑河、细河,致使水质遭受严重污染。在这两条河的水样中检出29

种有机污染物,其中致癌物和致突变物各11种,致畸物和刺激性物各8种。特别是细河污染十分严重,二氯甲烷、1,2-二氯丙烷、氯乙烯和苯并芘严重超标。

2.2.2 城市垃圾填埋。在一些填埋场和堆放场,随着时间延长,场下的土壤对大部分有机污染物的吸附达到饱和,甚至过饱和,达到最大吸附量后,污染物会沿着地下水流向作扇形扩散,而造成地下水污染^[9]。该研究表明,在距垃圾场最近的地下水中的污染物含量和种类最多,离1 000 m处仍然存在有机污染物,特别是苯并芘的检出率高达40.22%,而垃圾场附近的地下水样品中,苯并芘的检出率更是高达80%以上。

2.2.3 石化污染。由于一系列石化生产企业坐落在水样

(下转第4982页)

2.5 生物滴滤池中微生物微观结构观察 扫描电子显微镜下观察生物滴滤池中微生物的微观结构。如图 6 所示,系统在运行 60 d 后形成大量微生物,这表明营养液为微生物生长提供了足够的营养,从而保证了生物滴滤池能稳定且高效地去除 H_2S 。由图 6 还可知,长杆细菌很可能能够降解 H_2S ,他们可能属于嗜酸性细菌,即在极度酸性的条件下也能有效地去除 H_2S 。

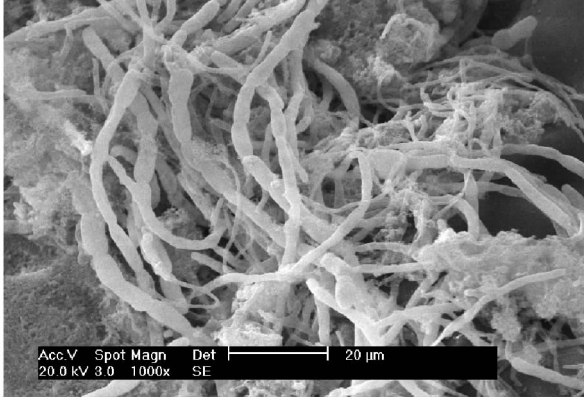


图 6 电镜扫描生物滴滤池中的微生物分布

3 结论

生物法处理水产加工企业恶臭废气中的 H_2S 时,不可避免会产生硫酸,酸性太大抑制微生物的降解活性和减少 H_2S

(上接第 4974 页)

点旁,生产、储存与运输过程中的泄漏,污水的不合理排放,使得地下水遭受不同程度的污染,已直接影响到当地人民的生活及工农业生产的发展。研究区共有加油站 112 个,在加油站附近取得的地下水水样中最常见的有机污染物是石油烃和卤代溶剂,包括苯、甲苯、乙苯、二甲苯、三氯乙烯及有关溶剂。地下燃料储存罐泄漏是导致地下水污染的主要原因之一。

2.2.4 农用化学药剂的施用。 农药也是研究区地下水的主要有机污染物。所有检出总六六六的样品点共 30 个,除两个为细河采样点外,其他均在城乡结合处,水田、旱田灌溉井及周边地下水样品点,如于洪区的张士村、前丁香村、甘官、杨士、大潘、小祝、富官村、后谟、蔡家台、红旗台、铁西区的余良村等。

2.2.5 空气中污染质的沉降。 大气中有机污染物的干湿沉降也是地下水中有有机污染质的来源之一,如多环芳烃类。多环芳烃是一类惰性较强的碳氢化合物,由于这种较强的惰性使它们比较稳定,能广泛存在于环境中,特别是大气飘尘中,一部分降落到水面和陆地上,从而污染水源和土壤,对环境对人体健康危害很大。研究表明,大气中多环芳烃类化合物主要是由无催化装置的机动车所排放,即使在催化装置推广应用后,汽车尾气仍是大气中多环芳烃化合物的最主要来源。这类化合物的生成机理有不同解释,至今尚未完全明确。

3 结论

研究区地下水有机污染呈现“三多二少”现象,即检出污

在液相中的溶解度。笔者针对该问题进行了一系列的系统研究。在试验过程中,伴随着 H_2S 的除去,生物反应器中 pH 急剧下降。在极低 pH 1.0 时, H_2S 去除效率为 83.1%, 去除负荷为 $69.8 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 。这说明在极度酸性的条件下,生物降解仍可顺利进行。

参考文献

- [1] SYED M, SOREANU G, FALLETTA P, et al. Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes – A review [J]. Canadian Bio-systems Engineering, 2006, 48: 1–14.
- [2] 谢冰, 史家梁, 徐亚同. 恶臭的微生物处理概述 [J]. 环境导报, 1997, 35 (1): 6–10.
- [3] SERCU B, NÚÑEZ D, LANGENHOVE V H, et al. Operational and microbiological aspects of a bioaugmented two-stage biotrickling filter removing hydrogen sulfide and dimethyl sulfide [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2005, 90 (2): 259–269.
- [4] GONZALEZ S A, REVAH S, DESHUSSES M A. Alkaline biofiltration of H_2S odors [J]. Environmental Science and Technology, 2008, 42 (19): 7398–7404.
- [5] ZHANG L, HIRAI M. Removal characteristics of dimethyl sulfide by a mixture of *Hypomicrobium* sp. 155 and *Pseudomonas acidovorans* DMR-11 [J]. Fermentation Bioengineering, 1992, 74: 174–178.
- [6] BAK F, SCHEFF G, JANSEN K H. A rapid and sensitive ion chromatographic technique for the determination of sulfate and sulfate reduction rates in freshwater lake sediments [J]. FEMS Microbiology Letters, 1991, 85: 23–30.
- [7] JIN Y, VEIGA M, KENNES C. Effects of pH, CO_2 , and flow pattern on the autotrophic degradation of hydrogen sulfide in a biotrickling filter [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2005, 92 (8): 462–471.

染物的采样井点多, 单点检出有机污染物种类多, 研究区整体检出的污染物种类多, 而有机污染物浓度普遍较低, 超标点也很少。通过加密采样的工作部署, 认识到地下水的有机污染仅仅是很小范围尺度内的点状污染。研究区内地下水有机污染物普遍检出, 分布区域广泛, 卤代烃和多环芳烃分布在整个研究区内; 单环芳烃多分布在城区。有机污染较重点主要集中在化工、制药、造纸等工业厂区或城市排污沟渠附近。研究区内有机物污染可能已威胁到居民的饮水安全, 有机污染来源包括天然和人为两个方面。

参考文献

- [1] YANG T, WANG S J. Analysis on the chemical characteristics of shallow groundwater and causes of formation in the area around Poyang Lake [J]. Meteorological and Environmental Research, 2011, 2 (9): 77–80.
- [2] 马宏伟, 刘强. 模糊综合评判法在松嫩平原地下水质量评价中的应用 [J]. 环境卫生工程, 2009, 17 (5): 41–43.
- [3] LIU Y Y, ZHANG L Y, QIU M Y, et al. Study on reductive dechlorination of PCBs in groundwater by Fe/Zn bimetal [J]. Meteorological and Environmental Research, 2012, 3 (7): 28–30.
- [4] 王昭, 王慧珍, 石建省, 等. 地下水有机污染研究进展 [J]. 勘察科学技术, 2008 (6): 23–27.
- [5] 中国地质调查局. 地下水污染地质调查评价规范 [S/OL]. (2008–10) <http://www.doc88.com/p-340816729571.html>.
- [6] 国家技术监督局. 地下水质量标准, GB14848–2007 [S]. 2007.
- [7] 赵勇胜, 曹玉清. 地下水的有机污染 [J]. 工程勘察, 1995 (1): 28–31, 42.
- [8] 郭华明, 王焰新. 地下水有机污染治理技术现状及发展前景 [J]. 地质科技情报, 1999, 18 (2): 69–72.
- [9] 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, 8 (2): 184–188.