

引用格式:高宗军,孙金凤,鲁统民,等.淄博市大武水源地地下水有机污染物种类与分析评价[J]. 山东科技大学学报(自然科学版),2019,38(4):1-9.

GAO Zongjun, SUN Jinfeng, LU Tongmin, et al. Types and assessment of organic pollutants in groundwater of Dawu source area in Zibo[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science), 2019, 38(4): 1-9.

淄博市大武水源地地下水有机污染物种类与分析评价

高宗军¹, 孙金凤¹, 鲁统民¹, 王昕羿¹, 杨丽芝², 刘治政²

(1. 山东科技大学 地球科学与工程学院, 山东 青岛 266590; 2. 山东省地质调查院, 山东 济南 250000)

摘 要:为更好地防治淄博市大武水源地地下水的有机污染,对 180 组地下水样品中的有机污染物质进行分析,采用统计分析学和单因子评价法对地下水中的有机污染物种类及其分布特点进行分析与评价。结果显示,研究区地下水中的有机污染分布集中,主要分布在金岭回族镇北部,尤其是埃皋-西夏一带污染程度较高;有机污染物检出 89 项,总检出率为 70.56%,主要是卤代烃和单环芳烃两大类;有机污染物的超标率为 13.89%,超标有机项主要包括苯、三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯。

关键词:大武水源地;地下水;有机污染物;检出率;污染评价

中图分类号:P641

文献标志码:A

文章编号:1672-3767(2019)04-0001-09

DOI: 10.16452/j.cnki.sdkjzk.2019.04.001

Types and assessment of organic pollutants in groundwater of

Dawu source area in Zibo

GAO Zongjun¹, SUN Jinfeng¹, LU Tongmin¹, WANG Xinyi¹, YANG Lizhi², LIU Zhizheng²

(1. College of Earth Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China; 2. Shandong Institute of Geological Survey, Jinan, Shandong 250000, China)

Abstract: To prevent the organic pollution of groundwater in Dawu source area in Zibo, this study analyzed the organic pollutants in 180 groundwater samples. The types and distribution characteristics of organic pollutants in groundwater were analyzed and assessed by using statistical analysis and single factor evaluation method. The results show that the distribution of organic pollution in the study area is mainly concentrated in north of Jinling Town in Zibo, especially in the Hougao-Xixia area. With 89 organic pollutants detected in groundwater, the total detection rate amounts to 70.56% and the main types of organic pollutants are halogenated hydrocarbons and monocyclic aromatic hydrocarbons. The over standard rate of organic pollutants is 13.89% and the pollutants were mainly trichloromethane, carbon tetrachloride, trichloroethylene and benzene.

Key words: Dawu groundwater source area; groundwater; organic pollution; detection rate; pollution assessment

众多研究^[1-2]表明,自然环境一旦受到有机物的污染,极难治理,且有机物会在生物体内富集,甚至引起病变。虽然有机污染物在环境中的浓度很低,却很难通过生物或化学作用自然分解^[3],对自然生态及人体健康威胁巨大。我国人口数量庞大,经济发展迅速,在生产和生活过程中会产生不同种类的污染源^[4-6]。

山东省淄博市自然资源丰富,区内工业发达,在全省乃至全国范围内都具有重要的经济和战略地位。地

收稿日期:2019-01-14

基金项目:淄博市大武水源地三维可视化信息系统建设项目(SDLR-2017-138)

作者简介:高宗军(1964—),男,山东泰安人,教授,博士生导师,主要从事水工环地质研究。E-mail:gaozongjun@126.com

孙金凤(1993—),女,山东潍坊人,硕士研究生,主要从事水工环地质研究。E-mail:sjfsdust@126.com

下水源地是该市的主要供水水源^[7],自 20 世纪 80 年代以来,地下水开采量不断增大^[8],且在地下水的开采过程中,出现了石油加工企业地下水环境的污染等问题,引起当地相关部门的密切关注。前人也曾针对淄博市大武水源地的有机污染问题开展过相关研究,例如,王兵^[9]对大武水源地的有机污染物与污染源进行了相关分析;梁春^[10]对淄博市的典型石油污染含水介质中的水动力条件作了相关研究;曾丹等^[11]对淄博市地下水进行功能区划分;边农方等^[12]通过建立淄博市大武水源地的三维可视化信息系统直观地监测污染物的运移。然而,对于以有机污染为主要特征的淄博大武水源地,缺乏对有机污染物种类及其分布特征的分析评价。本研究通过对大武水源地地下水中的有机污染物检测分析,探讨有机污染物种类与分布特点,为水源地地下水有机污染防治提供科学依据。

1 研究区概况

研究区位于淄博盆地东北部、淄河中上游,包括淄川区东部、临淄区南部及潍坊青州市西部(图 1)。研究区北部的张店区和临淄区为水源地的主要开采区,南部为低山丘陵,海拔 300~780 m,北部是山前倾斜平

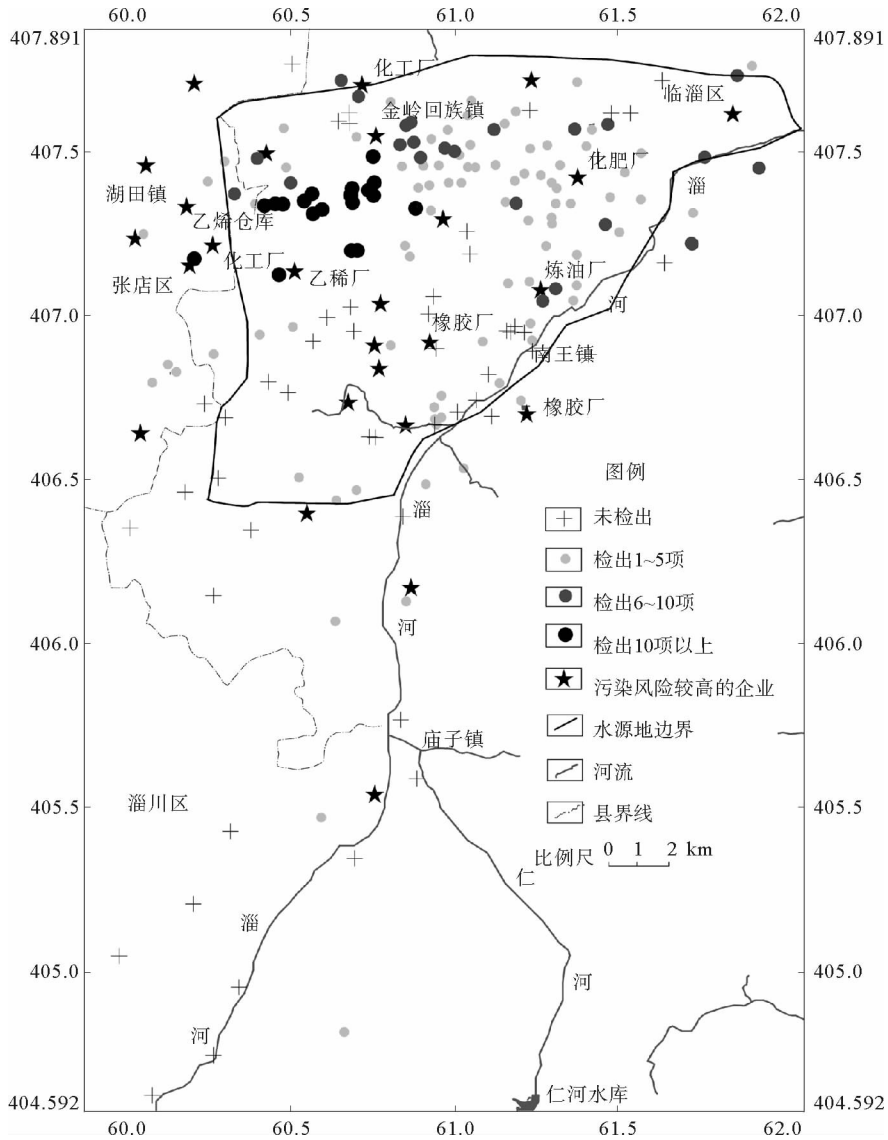


图 1 取样位置及有机污染物检出项数分布图

Fig. 1 Sampling location and distribution of detection items of organic pollutants

原,海拔 50~150 m,整体地势南高北低^[13]。作为主要供水水源的地下水,其含水岩层分为两类:①第四系松散岩类孔隙含水岩组,由于长期开采,大部分地区已疏干;②奥陶系碳酸盐岩类裂隙含水岩组,分布于整个研究区内,是主要的供水层,由于开采时间较长,形成了基本稳定的降落漏斗^[14]。地下水自南向北径流,接受的补给项主要有大气降水、地表河流和上游的侧向径流。有机污染物通过大气降水入渗及地表水入渗进入含水层^[15]。人工抽水为主要的排泄途径。自 20 世纪 80 年代淄河上游的石化厂建成使用后,输油管道和加工过程中常伴有石油的泄漏,泄露的石油通过淋滤作用进入地下水中,使下游地区(尤其是柳杭和堽皋两地)地下水有机污染严重,致使堽皋自然村因此搬迁。

2 数据与方法

2.1 数据来源

本次研究依托淄博市大武水源地三维可视化信息系统建设项目,于 2017 年 10 月—2018 年 1 月进行样品采集。采用棕色采样瓶取样,取样时容器充满水样并迅速盖紧塞子,使上方没有空隙,避免样品与大气发生接触,并快速送至山东正元地质勘察院潍坊实验室进行分析。有机物检测依据《生活饮用水标准检测方法》(GB/T 5750),主要利用 Agilent6890N 气相色谱仪 TU1810 紫外可见分光光度计进行检测。采集地下水样品 180 个(采样点分布见图 1),其中大武水源地样品 140 个,外围水样 40 个,采样深度 150~520 m。

2.2 研究方法

本研究综合运用统计分析和单因子评价法,利用 Excel 对所有检出的有机物进行统计,计算检出率和超标率,然后采用单因子评价法对研究区进行有机污染等级评价,同时利用 MapGIS 软件作图,分析有机污染物的分布特点。

3 结果与讨论

3.1 有机污染物的特征

3.1.1 有机污染物检出及超标情况

本研究主要对淄博大武水源地地下水中有有机污染物的种类与分布特点进行分析,并做出有机物污染等级评价。检出有机污染物共 89 种,检出样品数 86 组,各采样点有机污染物检出的具体情况见图 2。其中,卤代烃类检出率最高,如三氯甲烷(47.78%)、1,1,2-三氯乙烷(37.78%)、三氯乙烯(45.00%)、四氯乙烯(32.78%)、1,2-二氯丙烷(22.78%)、1,1-二氯乙烷(30.56%)等,其次是单环芳烃类(主要是苯),多环芳烃、氯代烃类及有机氯农药的检出率相对较小。

根据生活饮用水卫生标准(GB/T 14848—2017),分析研究区地下水中有有机污染物的超标情况。计算结果如图 2 和表 1 所示,有机污染物超标的样品数有 25 组,总超标率为 13.89%,主要的超标项数有 1~4 项,包括三氯甲烷、四氯化碳、苯、三氯乙烯及 1,1-二氯乙烯等。

总体来看,研究区地下水中的有机污染物检出项数较多,但检出浓度普遍较低,超标率低,仅个别采样点出现有机污染物检出浓度很高的情况。

3.1.2 有机污染的分布特征

研究区地下水中的有机污染分布差异性明显。从检测结果来看,有机污染物种类主要有卤代烃类、氯代苯类、单环芳烃类、多环芳烃类和有机氯农药 5 大类。由于卤代烃类(三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯)和单环芳烃(苯)的检出和超标率普遍较高,因此选取其中具有代表性的 4 种有机污染物进行分析(图 3)。

三氯甲烷:180 组地下水样品中,共有 86 组检出三氯甲烷。如图 3(a)所示,检出点主要分布在淄河下游水源地内,尤其是湖田镇东和金岭回族镇西南一带污染较重,最高检出超标浓度达 $597 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,而在淄河上游地区则没有三氯甲烷检出。

四氯化碳:检出四氯化碳的地下水样共有 21 组。从平面分布上看,检出浓度高的采样点也集中在金岭回族镇西南,尤其是堽皋-西夏一带(图 3(b))。在 4 种主要的污染物当中,四氯化碳的检出浓度相对较低,最大检出浓度值为 $59.68 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,采样点位于金山镇星都股份有限公司附近。

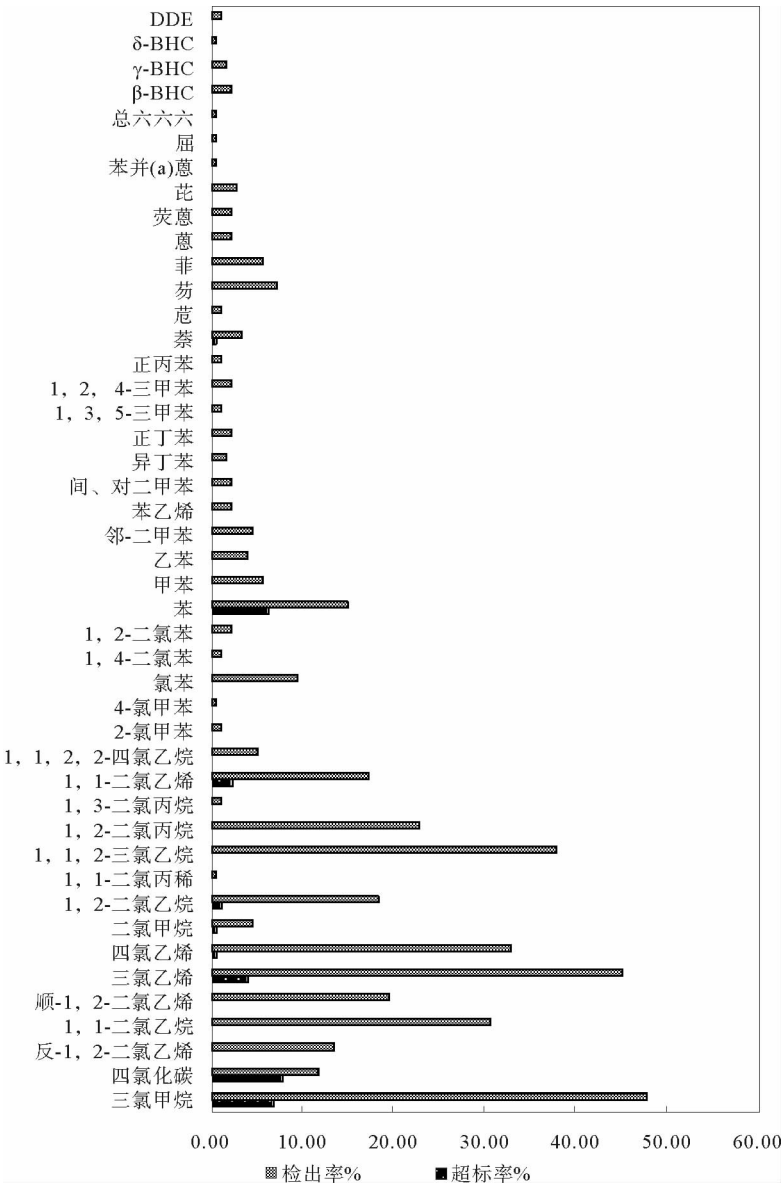


图 2 地下水中有有机污染指标的检出率、超标率统计图

Fig. 2 Detection rate and over standard rate of organic pollutants in groundwater

三氯乙烯:虽然检出的样品数较多,但超标样品数在 4 种主要污染物当中最少。检出样品点主要分布在金岭回族镇和临淄区西南部,检出的高浓度分布区域同样在堽皋-西夏地段附近(图 3(c)),最大检出浓度值为 189 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,位于星都股份有限公司附近。

苯:与其他石油类污染物相比,苯虽然易溶于水,但容易被生物降解^[16],因此,地下水样品中检出的苯浓度大部分比较低,少数检出浓度较高的采样点主要分布在堽皋村附近(图 3(d)),其中,堽皋 1 井的苯检出浓度高达 7 567 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,严重超出三类水标准。

3.2 有机污染评价

采用单因子指数法,将环境背景值和生活饮用水卫生标准(GB/T 14848—2017)作为标准(表 1),利用下列公式计算各参评指标的污染指数:

表 1 地下水有机指标检出率、超标率统计表

Tab. 1 Detection rate and over standard rate of organic pollutants in groundwater

有机指标种类	测试指标	检出		超标		超标样品最高值 /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
		样品组数/个	检出率/%	样品组数/个	超标率/%	
卤代烃类	三氯甲烷	86	47.78	12	6.67	597.00
	四氯化碳	21	11.67	14	7.78	59.68
	反-1,2-二氯乙烯	24	13.33	—		59.80
	1,1-二氯乙烷	55	30.56	—		837.00
	顺-1,2-二氯乙烯	35	19.44	—		126.00
	三氯乙烯	81	45.00	7	3.89	189.00
	四氯乙烯	59	32.78	1	0.56	329.14
	二氯甲烷	8	4.44	1	0.56	32.45
	1,2-二氯乙烷	33	18.33	2	1.11	63.34
	1,1-二氯丙稀	1	0.56	—		0.77
	1,1,2-三氯乙烷	68	37.78	—		999.00
	1,2-二氯丙烷	41	22.78	—		464.00
	1,3-二氯丙烷	1	1.11	—		2.41
	1,1-二氯乙烯	31	17.22	4	2.22	163.00
	1,1,2,2-四氯乙烷	9	5.00	—		14.89
	2-氯甲苯	2	1.11	—		28.16
	4-氯甲苯	1	0.56	—		3.90
氯代苯类	氯苯	17	9.44	—		1110.00
	1,4-二氯苯	2	1.11	—		1.78
	1,2-二氯苯	4	2.22	—		4.22
单环芳烃	苯	27	15.00	11	6.11	7567.00
	甲苯	10	5.56	—		64.84
	乙苯	7	3.89	—		2545.00
	邻-二甲苯	8	4.44	—		889.00
	苯乙烯	4	2.22	—		42.86
	间、对二甲苯	4	2.22	—		500.00
	异丁苯	3	1.67	—		489.00
	正丁苯	4	2.22	—		9.62
	1,3,5-三甲苯	2	1.11	—		43.64
	1,2,4-三甲苯	4	2.22	—		518.00
	正丙苯	2	1.11	—		39.06
多环芳烃	萘	6	3.33	1	0.56	207.00
多环芳烃	蒽	2	1.11	—		0.350 2
	芴	13	7.22	—		0.331 5
	菲	10	5.56	—		0.185 0
	蒽	4	2.22	—		0.065 0
	荧蒽	4	2.22	—		0.159 6
	芘	5	2.78	—		0.093 1
	苯并(a)蒽	1	0.56	—		0.012 5
	屈	1	0.56	—		0.010 6
有机氯农药	总六六六	1	0.56	—		0.044 2
	β -BHC	4	2.22	—		0.076 1
	γ -BHC	3	1.67	—		0.155 0
	δ -BHC	1	0.56	—		0.024 0
	DDE	2	1.11	—		0.021 9

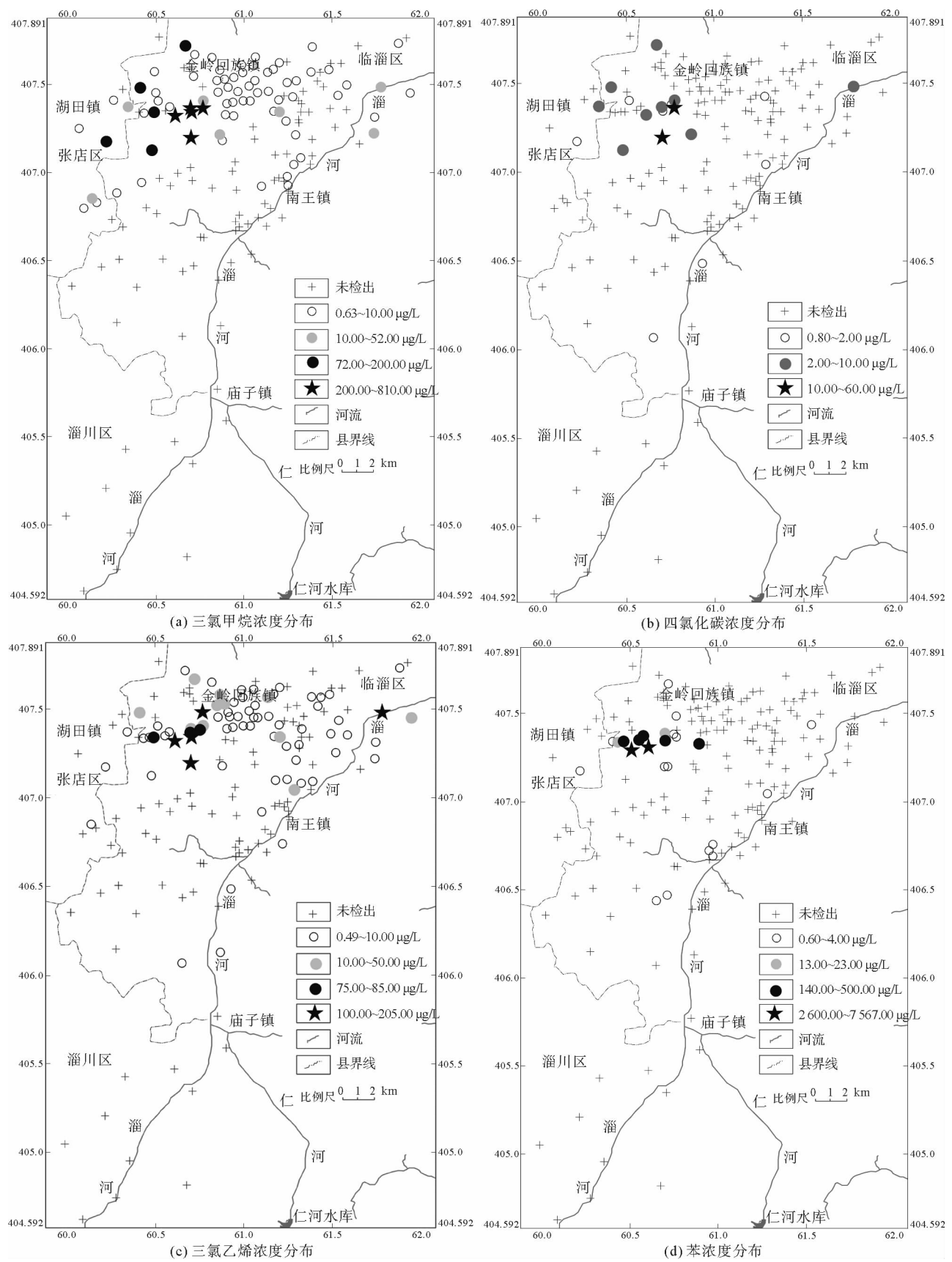


图3 研究区地下水4种主要污染物的浓度分布图

Fig.3 Concentration distributions of four typical organic pollutants in groundwater from the study area

$$P_i = (C_i - C_0) / C。$$

其中: P_i 表示指标 i 的污染指数; C_i 为指标 i 的测试结果; C_0 代表采样点所在区域对应的背景值,由于绝对未受污染的背景值现已不存在^[16],本文以检出限代替; C 为 i 指标的生活饮用水限值。

通过上述公式分别计算各地下水样品的单因子污染指数 P ,划分污染等级(未污染(Ⅰ)、0~0.2 为轻污染(Ⅱ)、0.2~0.6 为中污染(Ⅲ)、0.6~1 为较重污染(Ⅳ)、1~1.5 为严重污染(Ⅴ)、超过 1.5 为极重污染(Ⅵ)^[17]),统计分析评价结果如表 2、图 4 所示,并作污染评价分区图(图 5)。由评价结果可知,研究区地下水存在一定程度有机污染。其中,重污染(Ⅳ、Ⅴ、Ⅵ)的样品数占总样品数的 22.21%,包括重污染 11 组,严重污染 4 组,极重污染 25 组;中度污染的地下水样品有 33 组,占总样品数的 18.33%;轻污染的样品数所占比例为 28.33%,样品数量为 51 组;其余样品均未检出有机污染物。

表 2 地下水污染评价结果统计表
Tab. 2 Assessment results of groundwater pollution

参数	未污染	轻污染	中污染	较重污染	严重污染	极重污染
样品个数/个	56	51	33	11	4	25
样品所占百分比/%	31.11	28.33	18.33	6.11	2.22	13.88
分布面积/km ²	426.22	73.70	9.76	2.32	0.91	4.59
面积所占比例/%	82.36	14.24	1.89	0.45	0.18	0.88

其中,贡献率较高的有机污染物有 1,1,2-三氯乙烷(21.05%)、四氯化碳(14.47%)、1,2-二氯丙烷(17.11%)、苯(13.16%),另外三氯甲烷和三氯乙烯对污染评价结果的贡献率也都超过了 5%。

总体来讲,研究区仍以未检出区(Ⅰ)和轻污染区(Ⅱ)为主,分别占研究区总面积的 82.36%和 14.24%(表 2)。其中,淄河上游地区的地下水有机污染程度低,仅在坡子村分布有极小范围污染区;淄河下游的水源地地下水有机污染程度高,污染严重的区域主要分布在金岭回族镇及其附近地区,尤其是堽皋-西夏一带有机污染最为严重,研究区地下水有机污染的重污染区大多集中于此。

3.3 有机污染物的来源分析

研究区有大片岩石裸露,节理裂隙发育,大气降水垂直入渗补给区域岩溶水,有机污染物随大气降水入渗进入含水层。研究区内的炼油厂、化工厂、橡胶厂、石化厂和化肥厂等产业众多,我国特大型石油联合企业——中石化齐鲁石化分公司坐落于此,企业在加工运输过程中常会发生泄漏,污染地下水、土壤和空气等。自 1988 年 30 万吨的乙烯装置运行以来,区内地下水有机污染程度明显增高,尤其是堽皋-西夏一带^[12]。由图 5 可知,研究区内地下水有机污染物重污染区基本上都位于污染风险较高的企业附近,且地下水有机污染物的含量受人类活动影响显著。

研究区地下水中检出率最高的是卤代烃类(三氯乙烯、三氯甲烷、1,1,2-三氯乙烷、四氯乙烯和 1,1-二氯乙烷),其各项检出率均超过 30%,检出率最高的是三氯甲烷 47.78%。地下水中卤代烃类污染严重的区域主要分布于堽皋-西夏地段,这与该区的齐鲁石化分公司及其周边众多的化工厂、柴油机厂和磷肥厂等密切相关。

检出率次之的卤代烃类中的苯,检出率为 15%。苯作为主要的石油类有机污染物之一,其污染程度与

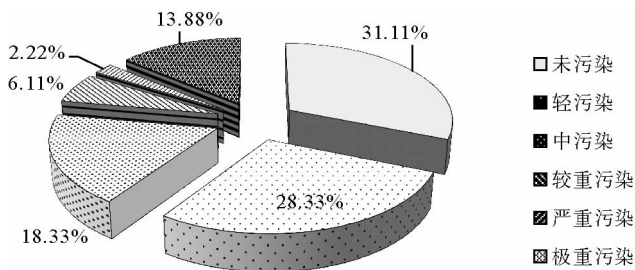


图 4 地下水有机污染评价结果统计饼图
Fig. 4 Assessment results of organic pollution of groundwater

区内众多的石油加工企业密切相关。

因此,研究区地下水中有有机污染物的种类及污染程度受当地石油化工类企业的影响。地下水有机污染最显著的地区为堽皋—西夏一带,这与该区周边的石油存储仓库、炼油厂和化工厂的分布以及当地历史上的多次石油管道泄漏密切相关,大部分有机污染物在自然条件下很难被完全降解,所以该区地下水中的有机污染程度明显高于其他地区。

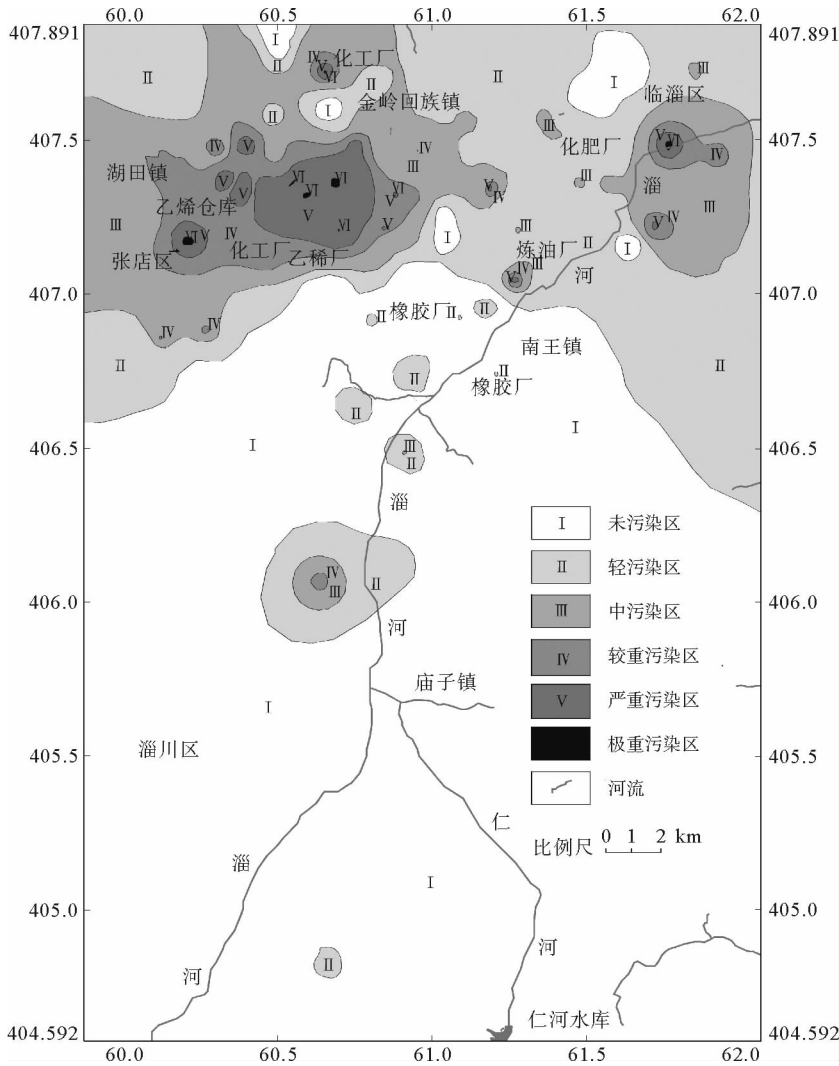


图 5 研究区地下水污染评价图

Fig. 5 Pollution level of shallow groundwater in study area

4 结论与展望

1) 淄博大武水源地地下水中共检出有机污染物 86 种,总检出率为 70.56%,超标率为 13.89%。就有机污染物种类来看,检出的有机污染物种类主要为卤代烃类、氯代苯类、单环芳烃、多环芳烃和有机氯农药 5 大类,其中卤代烃类和单环芳烃类的检出率较高,主要有三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯和苯。

2) 研究区大部分地区的地下水未受有机物污染或受到轻度污染。其中,南部的淄河上游地区地下水中的有机污染程度较低,污染较重的区域主要位于淄河下游的大武水源地,尤其是堽皋-西夏一带地下水中的有机污染严重。

3) 研究区地下水的有机污染物浓度受人类活动影响显著。与淄河上游相比,下游的水源地内石化企业众多,地下水中的有机污染程度普遍较高。

由于大武水源地水文地质条件复杂,区域差异性明显,基础性研究尚不充分,甚至岩溶水在各断块内部的径流模式也不十分清楚,加之人类活动对地下水影响的不均衡性,给当地地下水中有有机污染的研究工作带来难度,因此对于大武水源地地下水中的有机污染物来源及污染途径的深入研究是之后工作的重点。

参考文献:

- [1] GROVA N, SCHROEDER H, OLIVIER J L, et al. Epigenetic and neurological impairments associated with early life exposure to persistent organic pollutants[J]. International Journal of Genomics, 2019(8489): 1-19.
- [2] SAMIA K, DHOUBA A, ANIS C, et al. Assessment of organic pollutants (PAH and PCB) in surface water; Sediments and shallow groundwater of Grombalia watershed in northeast of Tunisia[J]. Arabian Journal of Geosciences, 2018, 11(2): 34.
- [3] 李亚松, 张兆吉, 费宇红, 等. 滹沱河冲积平原浅层地下水有机污染研究[J]. 干旱区资源与环境, 2012, 26(8): 52-56.
LI Yasong, ZHANG Zhaoji, FEI Yuhong, et al. Preliminary study on organic pollution of shallow groundwater in the alluvial plain of Hutuo river[J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2012, 26(8): 52-56.
- [4] LI Y S, ZHANG Z J, FEI Y H, et al. Investigation of quality and pollution characteristics of groundwater in the Hutuo River Alluvial Plain, North China Plain[J]. Environmental Earth Sciences, 2016, 75(7): 581.
- [5] LI Y, JIANG T T, JING L F, et al. Characteristics and risk assessment of PCBs in drinking water source reservoirs of the Zhoushan Islands, East China[J]. Lake and Reservoir Management, 2014, 30(3): 273-284.
- [6] YE H, ZHOU C H, ZENG X X. Investigation of pollution characteristics of polychlorinated biphenyls in the typical drinking water sources in Jiangsu Province, China[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2009, 158(1/4): 573-579.
- [7] FU Q, ZHENG B H, ZHAO X R, et al. Ammonia pollution characteristics of centralized drinking water sources in China[J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, 24(10): 1739-1743.
- [8] 吴庆, 郭永丽, 翟远征. 大武水源地地下水中 $\text{NO}_3\text{-N}$ 动态变化特征及其影响因素分析[J]. 水文, 2017, 37(6): 68-73.
WU Qing, GUO Yongli, ZHAI Yuanzheng. Dynamic variation characteristics of $\text{NO}_3\text{-N}$ in groundwater of Dawu water source and influencing factors[J]. Journal of China Hydrology, 2017, 37(6): 68-73.
- [9] 王兵. 淄博市大武水源地有机污染物与污染源相关分析研究[J]. 质谱学报, 2000, 21(3/4): 39-40.
WANG Bing. Analysis of organic pollutant in Dawu water source of Zibo city[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2000, 21(3/4): 39-40.
- [10] 梁春. 石油污染含水介质水动力特性研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011: 20-92.
- [11] 曾丹, 王盼秋, 王波. 淄博市地下水功能区划分及保护现状评价[J]. 地下水, 2017, 39(1): 39-40.
ZENG Dan, WANG Panqiu, WANG Bo. Classification of groundwater functional areas and evaluation of protection status in Zibo City[J]. Ground Water, 2017, 39(1): 39-40.
- [12] 边农方, 彭俊峰. 淄博市大武水源地三维可视化信息系统建设探析[J]. 陕西水利, 2017, 59(6): 167-169.
BIAN Nongfang, PENG Junfeng. Study on the construction of 3D visualization information system of Dawu water source in Zibo[J]. Shaanxi Water Resources, 2017, 59(6): 167-169.
- [13] 刘松霖. 淄博市大武水源地地下水水质演化规律分析及污染趋势预测[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2013: 16-55.
- [14] 徐绍辉, 朱学愚. 地下水石油污染治理的水力截获技术及数值模拟[J]. 水利学报, 1999(1): 72-77.
XU Shaohui, ZHU Xueyu. Hydraulic capture technique for remedy of ground water contaminated by petroleum and its numerical model[J]. Journal of Hydraulic Engineering, 1999(1): 72-77.
- [15] 曹红. 污染场地有机污染物迁移转化规律及其含水层系统天然净化能力研究[D]. 青岛: 山东科技大学, 2010: 18-85.
- [16] 高宗军, 田红, 张春荣. 水环境评价概述[J]. 山东科技大学学报(自然科学版), 2007, 26(1): 20-48.
GAO Zongjun, TIAN Hong, ZHANG Chunrong. Outline of water environment evaluation[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science), 2007, 26(1): 20-48.
- [17] 杨丽芝, 杨雪柯, 刘春华. 山东平原地区浅层地下水有机污染特征分析[J]. 中国地质调查, 2015, 2(8): 25-30.
YANG Lizhi, YANG Xueke, LIU Chunhua. Characteristics of organic pollution of shallow groundwater in Shandong plain [J]. Geological Survey of China, 2015, 2(8): 25-30.