

凉水河污染对土壤和地下水的的影响

李志萍¹, 丁仁伟¹, 陈肖刚¹, 沈照理² 等

(1. 华北水利水电学院岩土工程系, 河南 郑州 450008; 2. 中国地质大学水资源与环境工程学院, 北京 100083)

摘要 在凉水河下游取河床底泥及河床下部土样, 分析其 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、磷和有机物的变化, 发现底泥对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和磷的去除发挥了很大作用, 分别是下部土壤吸附量的 10 倍和 1 倍多; 土中 5 种氯代烃均有检出, 是河水长期渗漏积累的结果。凉水河流域内的野外试验结果表明, 凉水河对地下水存在污染, 污染组分主要是 COD_{Cr} , $\text{NH}_3\text{-N}$ 也有一定污染, 其他无机污染组分如 $\text{NO}_3\text{-N}$, Cr^{6+} , TP 和 Pb^{2+} 对地下水的影响较小, 氯代烃对地下水也有一定影响。据推测, 凉水河污染对地下水的影响范围大概在河两侧 80 m 范围内。

关键词 底泥污染; 土壤污染; 地下水污染; COD_{Cr} ; $\text{NH}_3\text{-N}$; 氯代烃; 凉水河

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 1006-7647(2006)02-0017-04

Influences of pollution of Liangshui River on soil and groundwater // LI Zhi-ping¹, DING Ren-wei¹, CHEN Xiao-gang¹, SHEN Zhao-li², ZHONG Zuo-xin² (1. Department of Geotechnical Engineering, North China Institute of Water Conservancy and Hydroelectric Power, Zhengzhou 450008, China; 2. School of Water Resources and Environmental Engineering, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Based on the analysis of variation of $\text{NH}_3\text{-N}$, phosphorus and organic compounds in soil samples from bottom mud and penetration media of river bed, it is found out that bottom mud has great effects on removal of $\text{NH}_3\text{-N}$ and phosphorus, the amounts of which in mud are over ten times and one time as high as those in penetration media, respectively. Five kinds of chlorinated hydrocarbon were detected from soil samples, and they were the result of long-term penetration and accumulation. The results of pumping tests in the river basin indicate that groundwater has been polluted by the Liangshui River: the main pollution composition is COD_{Cr} , while $\text{NH}_3\text{-N}$ has some influence; other inorganic compositions, such as $\text{NO}_3\text{-N}$, Cr^{6+} , TP, and Pb^{2+} have little influence on groundwater, while chlorinated hydrocarbon also influences groundwater to a certain extent. It is predicted that the range of groundwater pollution caused by the Liangshui River does not go beyond 80 m away from each side of the river.

Key words: bottom mud pollution; soil pollution; groundwater pollution; COD_{Cr} ; $\text{NH}_3\text{-N}$; chlorinated hydrocarbon; Liangshui River

凉水河属北运河水系, 发源于卢沟桥乡, 流经北京万泉寺、大红门、马驹桥、张家湾入北运河。河道全长 53 km, 流域面积 555 km²。随着北京市经济的飞速发展, 凉水河已逐渐变成了一条污水河, 主要接纳两岸的工业废水和生活污水。本文主要通过凉水河土样分析以及在凉水河流域内打井进行野外抽水试验, 探讨凉水河对其下部土壤和浅层地下水的影响情况。

1 凉水河对其下部土壤的影响

为了了解凉水河对其下部土壤的影响, 2002 年 4 月份枯水期时在通县境内凉水河下游张家湾处打了两个洛阳铲孔凉 1 和凉 2, 其中凉 1 孔深 0.8 m, 距河中心 30.7 m, 凉 2 孔深 1.2 m, 距河中心 35.7 m。凉

水河丰水期时河面宽度 400 ~ 600 m 不等, 枯水期时小于 50 m。取河床底泥及河床下部土样, 分别测定 $\text{NH}_3\text{-N}$ 解吸量、磷和有机物含量。

1.1 试验方法

土样中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的测定用样品 10 g 加 20% 的氯化钠溶液 50 mL, 振荡 30 min, 用定性滤纸过滤, 采用纳氏试剂分光光度法测定滤液中的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 含量, 换算成土中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 解吸量。土样中总磷的测定用样品 5 g 加 100 mL 0.5 mol/cm³ 的碳酸氢钠溶液, 振荡 30 min, 用无磷滤纸过滤, 采用钼酸铵分光光度法测定滤液中的磷含量, 可溶磷测定方法同总磷, 将碳酸氢钠溶液换成蒸馏水即可。土样中有机物的测定: 取土样适量于 10 mL 玻璃瓶内, 加盖密封, 给瓶内注入 5 mL 的 1 + 1 甲醇溶液, 振荡 30 min, 然后用气相

色谱法测试。

1.2 试验结果及讨论

a. 土中 NH₃-N 的变化规律。河水中的 NH₃-N 质量浓度为 56.34 mg/L,底泥中 NH₃-N 的质量比为 555.6 μg/g,河床下部土壤中 NH₃-N 吸附量最大处位于凉 2 的 0.8 m 处,仅为 42.75 μg/g,可见底泥对 NH₃-N 的吸附作用是非常大的,其吸附量是其下部土壤的 10 多倍,凉 1、凉 2 的 NH₃-N 吸附量均随土壤深度呈增加趋势。NH₃-N 吸附量随离河距离的变化规律不明显,0.2~0.6 m 深度范围内 NH₃-N 吸附量凉 1 大于凉 2,0.8 m 处凉 2 大于凉 1(见图 1)。

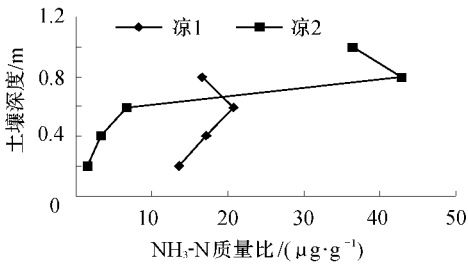


图 1 土中 NH₃-N 质量比变化曲线

b. 土中磷的变化规律。总磷和可溶性磷酸盐随深度变化规律不明显。总磷等于可溶磷和固体磷酸盐之和,从图 2 中可看出,固体磷酸盐大部分大于可溶磷,说明磷大部分以固态形式存在(包括沉淀),少部分以溶解态存在而被土壤吸附。底泥中的总磷和可溶磷比凉 1、凉 2 的最大值要大近 1 倍。

c. 土中有机物的变化规律。河水中苯系物未检出,氯代烃只检出了氯乙烯(质量浓度为 28.34 μg/L),而在土样中检出了氯乙烯、三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯和四氯乙烯,苯系物基本未检出。土中氯代烃的含量随深度变化规律不太明显。由于河水取样为瞬时取样,一次取样结果不反映河水平时的情况,土中的氯代烃为河水长期渗漏在土中积累的结果。与无机污染物不同,底泥中的氯代

烃含量并不比其下部土壤中的高,这是由于氯代烃挥发所致(见图 3)。

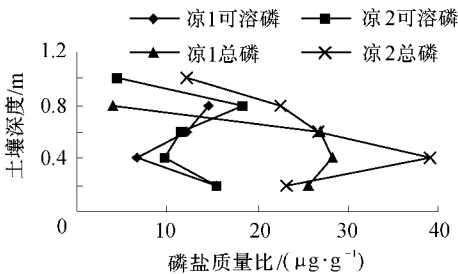


图 2 土中磷盐质量比变化曲线

2 凉水河对浅层地下水的的影响

2.1 试验方法

2002 年 6 月初在凉水河下游通县境内张家湾处打了 3 口水泥管井,井内径为 0.245 m,外径为 0.330m。井深、井间距详见图 4。1 号井到河中心的距离约为 250 m,实际上 1 号井位于河床里,雨季凉水河涨水时,该井淹没于河水中。3 口井从井口往下的岩性情况分别为:1 号井,7.5 m 的粉土,2.5 m 的砂质黏土,2.5 m 的粉细砂,7.5 m 的细砂;2 号井,7.5 m 的粉土,1.5 m 的砂质黏土,6 m 的细砂,2.5 m 的粉砂;3 号井,13.5 m 的粉土,9 m 的细砂。煤厂井是张家湾煤厂的生活和生产用水井。2002 年 6 月 19 日在 2 号井抽水,历时 335min。抽水过程中按照

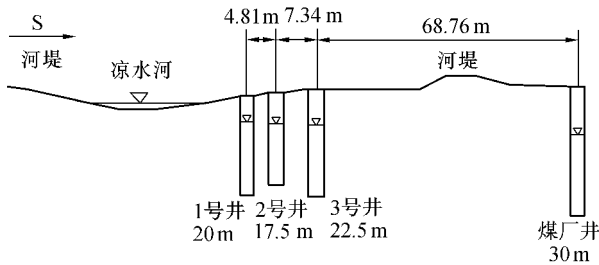


图 4 凉水河剖面示意图

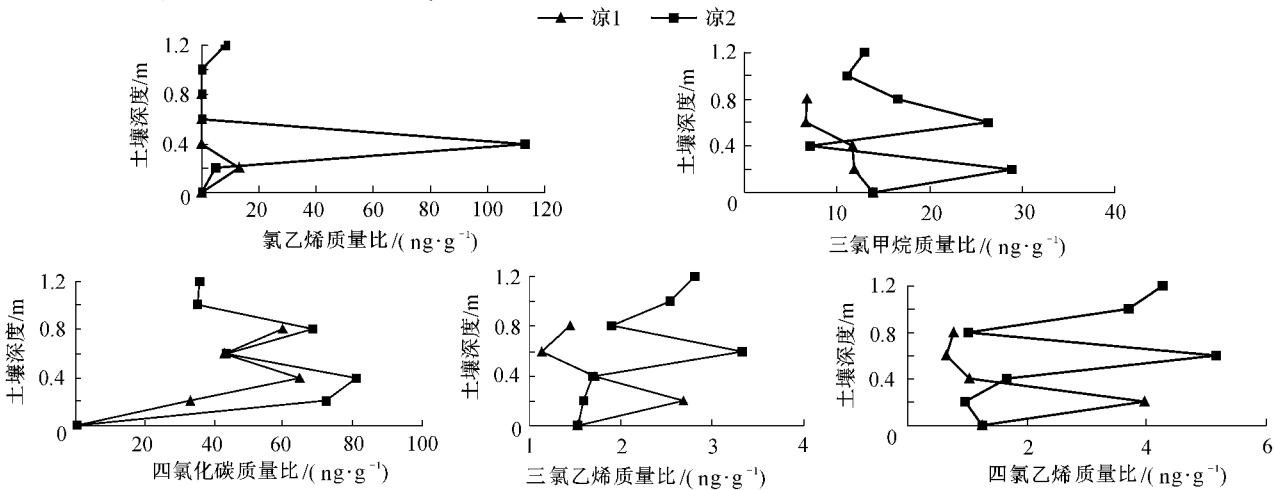


图 3 土中氯代烃质量比变化曲线

一定的时间间隔(先密后疏)取水样,在实验室测定其污染组分。各组分测试方法如下: $\text{NO}_3\text{-N}$ —紫外分光光度法, TP —钼酸铵分光光度法, COD_{Cr} —重铬酸钾法和仪器快速测定法, Cr^{6+} —二苯碳酰二肼分光光度法, Pb^{2+} —双硫脲分光光度法, $\text{NH}_3\text{-N}$ —同室内实验方法。

2.2 试验结果及讨论

2.2.1 浅层地下水污染状况

按照 GB—3838—2002《地表水环境质量标准》中Ⅴ类水标准规定的各污染组分质量浓度依次为:总磷 0.4 mg/L, COD_{Cr} 40 mg/L, Cr^{6+} 0.1 mg/L, 总铅 0.1 mg/L, $\text{NH}_3\text{-N}$ 2.0 mg/L。凉水河除硝态氮质量浓度小于集中式生活饮用水地表水源地补充项目标准限值($\leq 10\text{ mg/L}$)外,其余各污染组分质量浓度均大于Ⅴ类水标准,并且枯水期(4月)河水中的污染物质量浓度值大于丰水期(6月),这是由于丰水期充沛的降雨稀释了河水中的污染物。

为了确定排污河污染的范围,在离河较远处又找了两口取水试验井:马营井和葡萄园井,其中马营井在煤厂西南,距煤厂井 310 m,井深 150 m 左右,葡萄园井也在煤厂西南,距煤厂井 580 m,井深 50 m 左右,已有三四十年的开采历史。由于研究区位于山前冲洪积平原,第四纪沉积厚度较大,马营井、葡萄园井、1号井、2号井和3号井基本位于同一浅层含水层(埋深小于 150 m)。从表 1 可以看出,地下水的 COD_{Cr} 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 变化规律基本相同,即离河越远其质量浓度值越小,1号井、2号井、3号井和煤厂井水的 COD_{Cr} 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度远大于马营井水。需要说明的是葡萄园井水主要用于葡萄种植灌溉,其 COD_{Cr} 质量浓度比马营井水高, $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度甚至比 1 号井水高了近 1 倍,这和该井受农业污染和具有很长的开采历史有关。煤厂井水的 COD_{Cr} 质量浓度偏高与煤厂的露天作业有关。可以肯定的一点是,凉水河对 1 号井、2 号井和 3 号井存在着 COD_{Cr} 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的污染。至于其他组分:总磷,河水中质量浓度为 3.87 mg/L,地下水中质量浓度均很小($< 0.2\text{ mg/L}$); Cr^{6+} 和 $\text{NO}_3\text{-N}$,河水中质量浓度不高,地下水中也很小。

表 1 凉水河及各井特征污染组分质量浓度 mg/L							
水样	pH 值	Cr^{6+}	COD_{Cr}	TP	TN	$\text{NH}_3\text{-N}$	$\text{NO}_3\text{-N}$
河水(2002-06)	7.64	0.17	106.66	3.87	43.13	39.77	1.91
河水(2002-04)	7.58	0.42	180.17	5.70	60.77	56.34	3.18
1号井水	7.38	0.04	28.70	0.08	3.59	2.48	0.20
2号井水	7.44	0.05	30.50	0.09	4.31	1.47	2.43
3号井水	7.41	0.05	13.45	0.46	1.12	0.72	0.18
煤厂井水	7.21	0.05	33.53	0.06	0.53	0.39	0.09
马营井水	7.55	0.05	1.91	0.17	1.48	0.09	0.46
葡萄园井水	7.41	0.02	10.98	0.02	4.90	4.06	0.10

2.2.2 2号井抽水时凉水河对地下水的影响

选择 2 号井抽水主要是考虑了当在 2 号井抽水时,1 号井主要得到的是从河流方向的侧向补给,如果河流对地下水有影响的话,那么在 1 号井中应该能够得以反映。2 号井抽水时,其最大水位降深出现在 205 min 时,降深为 8.95 m,1 号井最大水位降深为 2.95 m,3 号井最大水位降深为 1.43 m(图 5)。2 号井抽水污染组分中反映最明显的是 COD_{Cr} ,河水质量浓度为 78.21 mg/L,1 号井水 COD_{Cr} 质量浓度在抽水 10 min 时为 30.18 mg/L,抽水 40 min 时为 57.86 mg/L,以后随抽水时间延长浓度逐渐降低,抽水 335 min 时又回升为 25.26 mg/L。可以看出,河水对地下水的影响情况是,2 号井、3 号井和煤厂井水 COD_{Cr} 质量浓度明显低于 1 号井水,并呈现出随离河距离的增加 COD_{Cr} 质量浓度降低、受河水影响减少的趋势。河水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的质量浓度为 26.95 mg/L,但地下水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的质量浓度均很小($< 1.10\text{ mg/L}$),随抽水时间变化规律不明显,主要原因是河床底泥对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 具有巨大的吸附容量($555.6\text{ }\mu\text{g/g}$)。 $\text{NO}_3\text{-N}$, Cr^{6+} 和 TP 在地下水中的质量浓度均很低,分别为 $< 0.33\text{ mg/L}$, $< 0.03\text{ mg/L}$, $< 0.1\text{ mg/L}$,而河水中的 Cr^{6+} 的质量浓度为 0.063 mg/L,大于Ⅳ类水标准(0.05 mg/L),TP 的质量浓度为 2.63 mg/L,远远大于Ⅴ类水标准,这就说明凉水河中的 Cr^{6+} 和 TP 对地下水影响很小。其主要原因是污染河流下部渗透介质内部为厌氧环境,含有多种还原性物质,使得 Cr^{6+} 发生还原反应生成沉淀而得以去除,其很难进入地下水,TP 在经过渗透介质向下渗流的过程中,很大一部分通过吸附和还原作用而截留于介质内部,能够直接进入地下水的量很少,其中河流底泥对于磷的去除发挥了很大的作用^[13]。 Pb^{2+} 在 1 号井、2 号井和 3 号井水中均有检出,质量浓度大于河水,并随抽水时间的延长而逐渐降低,出现这种现象的原因可能和成井工艺、洗井不彻底等人为因素有关(表 2)。

河水中苯系物只有甲苯有微量检出(质量浓度 3.58 $\mu\text{g/L}$),各井均未有苯系物检出。河水的氯代烃检测中有四氯化碳(质量浓度 0.76 $\mu\text{g/L}$)和四氯乙烯(质量浓度 1.12 $\mu\text{g/L}$)检出(表 3),而 2 号井抽水

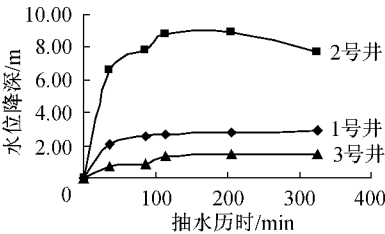


图 5 各井水位降深历时曲线

表 2 2 号井抽水时各特征污染组分质量浓度变化

		mg/L						
水样	抽水历时/min	$\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$	$\rho(\text{NH}_3\text{-N})$	$\rho(\text{NO}_3\text{-N})$	$\rho(\text{TN})$	$\rho(\text{TP})$	$\rho(\text{Cr}^{6+})$	$\rho(\text{Pb}^{2+})$
1 号井水	0	30.18	0.75	0.31	1.44	0.057	0.028	0.041
	30	57.86	0.76	0.30	1.56	0.044	0.021	
	115	26.33	0.56	0.15	2.12	0.036	0.011	
	205	14.92	0.31	0.13	0.67	0.041	0.007	
	325	25.26	0.47	0.15	0.67	0.046	0.007	0.050
2 号井水	10	15.55	0.48	0.07	0.71	0.055	0.029	0.016
	145		0.62	0.07	0.88	0.072	0.031	
	325	8.87	0.58	0.05	0.79	0.066	0.014	0.045
3 号井水	30	2.40	0.80	0.20	1.47	0.096	0.015	0.014
	145	2.14	0.93	0.18	2.01	0.099	0.001	
	325	12.96	0.94	0.19	1.66	0.100	0.001	0.056
煤厂井水	115	2.92	0.53	0.17	1.65	0.071	0.008	
	325	6.74	1.10	0.12	1.93	0.069	0.025	
河 水		78.21	26.95	1.46	29.94	2.630	0.063	0.019

过程中各井水中均检出这两种氯代烃 ,由此推断河水中的氯代烃可以通过渗漏进入地下水中 ,对地下水造成有机污染。

表 3 2 号井抽水时氯代烃质量浓度变化 $\mu\text{g/L}$

抽水 历时/ min	四氯化碳				四氯乙烯			
	1 号 井水	2 号 井水	3 号 井水	煤厂 井水	1 号 井水	2 号 井水	3 号 井水	煤厂 井水
20	0.77	0.77	0.76	0.82	0.33	0.27	0.26	0.36
140	0.76	—	—	—	1.21	—	—	—
260	0.76	—	—	—	0.28	—	—	—
380	0.76	0.76	0.77	—	0.28	0.25	0.28	—
620	0.76	0.79	0.78	0.76	0.27	0.30	0.28	0.25

3 结 语

凉水河土样分析结果表明 :①底泥对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的吸附作用是非常大的 ,其吸附量是其下部土壤的 10 倍多 ,并且 $\text{NH}_3\text{-N}$ 吸附量随深度有增加趋势。②排污河水在向下渗漏的过程中 ,其中的 TP 大部分以固态形式存在(包括沉淀) ,少部分以溶解态存在并被底泥吸附 ,底泥对磷的去除发挥了很大的作用。③在土样中检出了 5 种氯代烃 ,苯系物基本未检出。土中的氯代烃为河水长期渗漏并在土中积累的结果。与无机污染物不同 ,底泥中的氯代烃质量浓度

并不比其下部土壤中的高 ,这是由于氯代烃的挥发所致。

抽水试验结果表明 :①凉水河除硝态氮含量小于Ⅰ类水标准(质量浓度小于或等于 10 mg/L) ,其余各污染组分质量浓度均大于Ⅴ类水标准 ,污染严重。②凉水河对地下水存在着污染 ,污染组分主要是 COD_{Cr} , $\text{NH}_3\text{-N}$ 也有一定污染 ,其他无机污染组分如 $\text{NO}_3\text{-N}$, Cr^{6+} ,TP 和 Pb^{2+} 对地下水的影响较小 ,氯代烃对地下水也有一定影响。③凉水河对地下水污染的影响范围不超过煤厂井 ,即大概在河两侧 80 m 范围内。要想确定更准确的污染带范围 ,需加大河两侧试验井的密度。

参考文献 :

[1] 沈照理 ,朱宛华 ,钟佐兑 .水文地球化学[M] .北京 :地质出版社 ,1993 :136-139.
[2] 戴树桂 .环境化学[M] .北京 :高等教育出版社 ,1997 :210-216.
[3] 汪民 ,吴永锋 ,钟佐兑 .污水快速渗滤土地处理[M] .北京 :地质出版社 ,1993 :35-41.

(收稿日期 2005-04-13 编辑 :高建群)

(上接第 9 页)形成后 ,出汉的触发因素往往是在大水沙过程之后的小水沙过程。河口台阶的形成决定了黄河口在自然条件下不可能延伸很长 ,这是导致历史上黄河口流路短寿的决定性因素。

c. 延长黄河口流路使用寿命的途径 :进入黄河口的水沙应尽量少 ,黄河口弯道成型后 ,尽量避免导致弯道发展的水沙条件 ,黄河口挖沙应在流路中下段(即河口台阶的顶部段及以下段)。

参考文献 :

[1] SLINGERLAND R ,SMITH N D .River avulsions and their deposit[J] . Ann Rev Earth Planet Sci .2004 32 :257-285 .
[2] 左东启 .黄河河道格局的历史演变及其对现代治黄思路的启示[J] .水利水电科技进展 .2001 21(4) 2-13 .
[3] 左东启 .现代治黄思路研讨[J] .水利水电科技进展 ,2000 20(4) 2-10 .
[4] 陈国祥 ,刘开平 .长江南京八卦洲汉道道德演变与整治[J] .河海大学学报 :自然科学版 ,1999 27(3) 63-68 .

(收稿日期 2005-10-13 编辑 :高建群)