

某市岩溶地下水四氯化碳污染动态演化及分析

李 超^{1 2} 韩宝平^{1 2 3} 朱雪强^{1 2} 项 玮^{1 2}

(1. 中国矿业大学环境与测绘学院, 江苏 徐州 221008; 2. 江苏省资源环境信息工程重点实验室, 江苏 徐州 221116; 3. 徐州工程学院, 江苏 徐州 221008)

摘要 根据某市南郊岩溶地下水水源地 2000 年受到四氯化碳污染的监测资料, 分析了污染羽动态特征, 指出距污染源农药厂较近的农药厂井中四氯化碳浓度为各区最高, 是南区污染重心, 北区果园井污染较中间过渡区严重, 成为北区的污染重心, 污染羽呈“哑铃型”。经治理, 各监测点四氯化碳浓度均呈下降趋势, 至 2005 年 4 月污染已基本消失。通过此过程, 分析研究区四氯化碳浓度随时空变化的控制因素。结果表明, 该市地下水四氯化碳污染动态变化主要受污染源输入、降雨、人工开采等因素的影响。

关键词 岩溶地下水 四氯化碳 污染

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 1004-693X(2009)03-0011-03

Dynamic evolution and analysis of carbon tetrachloride pollution in karst groundwater in a city

LI Chao^{1 2}, HAN Bao-ping^{1 2 3}, ZHU Xue-qiang^{1 2}, XIANG Wei^{1 2}

(1. School of Environment Science and Spatial Informatics, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221008, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Resources and Environmental Information Engineering, Xuzhou 221116, China; 3. Xuzhou Institute of Technology, Xuzhou 221008, China)

Abstract Based on the monitoring data of carbon tetrachloride pollution occurring at the groundwater source zone of a southern suburb area of a city in 2000, the dynamic characteristics of a contaminant plume were analyzed. It is pointed out that the concentration of carbon tetrachloride (CT) in the well of a pesticide manufacturer was the highest in the study area, which was the pollution center in the south. The CT concentration in the well of a north orchard was much higher than in the wells in the middle, which was another pollution center. Therefore, the contamination plume is shaped like a dumbbell. The CT concentration in all the wells was reduced through pollution regulation, and the pollution nearly disappeared in April of 2005. The control factors that influenced the variation of CT concentration with space and time were analyzed in the study area. It was demonstrated that the dynamic variation of CT concentration was mainly influenced by contaminant input, rainfall, and groundwater exploitation.

Key words karst groundwater; carbon tetrachloride; contamination

四氯化碳是农药生产中常用的溶剂, 是一种可疑的致癌物质, 能损害人的肝脏^[1], 以商业用途用于工业生产已近 100 a。在工业区附近四氯化碳是常见的地下水污染物, 其毒性已引起科学家对其自身特征和运移特征的广泛关注。美国、西班牙等国家均发现过饮用水受到四氯化碳污染的现象^[2]。方生

等^[3]2001 年报道了山东小清河沿岸松散含水层四氯化碳污染情况。目前, 国外地下水四氯化碳污染主要是松散含水层污染, 研究方向也多集中在实验室模拟、计算机数字模拟和现场修复^[4]以及修复机理^[5-7]等方面, 在深层岩溶水方面的研究较为薄弱^[8-9]。

某市为我国北方的一座大型城市, 该市的主要

供水水源为赋存于寒武系和奥陶系灰岩中的岩溶水。2000 年 10 月的监测资料表明,该市南郊水源地的岩溶水已受到了四氯化碳的污染。据调查,污染源为一农药厂,位于该市水源地补给区的山坡上,在生产农药时大量使用四氯化碳作为溶剂,自 1992 年以来,已累计使用 46.5 t。自 2001 年开始对该水源地内 10 余口饮用水源井中的四氯化碳浓度进行长期系统监测,利用美国 Perkin Elmer 公司生产的 Auto system XL 型气相色谱仪,采用顶空进样法测试。现将研究结果讨论如下。

1 岩溶水源地污染羽动态变化

该地区四氯化碳浓度动态变化总体上呈下降趋势,下降的主要原因是:①在发现该地地下水受到污染后,该厂曾经关停一段时间,切断了污染源;②污染事件发生后,该厂更新了工艺流程,在生产过程中不再使用四氯化碳作为溶剂。

自开始发现该地受到四氯化碳污染到 2001 年 4 月,该农药厂污染源一直有高浓度的四氯化碳污水外排,最高浓度达 3 909.2 $\mu\text{g/L}$,污水通过基岩裸露段不断渗入地下,导致地下水中四氯化碳浓度不断上升。研究区南部的农药厂井距离该污染源最近,成为污染最严重的点。位于北区的果园井作为该水源地的集中排泄区,四氯化碳浓度也处于较高水平,成为北区污染中心。

从全区来看,由于南北岩溶水的差异性开采(北区开采量大于南区),加速了污染岩溶水向北区富集,使得北区水井中四氯化碳浓度明显高于中区,形成了“哑铃型”展布的四氯化碳污染羽,这是该区四氯化碳污染的特殊性。切断了污染源后,污染羽并没有扩大,各区的四氯化碳浓度有不同程度降低。并且随着南北开采差异性减弱,北区污染重心逐渐衰弱,至 2005 年 4 月底已基本消失。

2 典型井四氯化碳污染动态特征分析

农药厂井是位于污染源农药厂 465 m 的水源井,在污染初期该井水中四氯化碳浓度曾高达 3 902.2 $\mu\text{g/L}$ 。污染事件发生后,有关部门采取了应急治理措施(2001 年 5 月~2001 年 8 月)。关闭污染源后,该农药厂井中四氯化碳浓度大幅降低,但随后由于残存在土壤中的四氯化碳被充分淋滤,使得该井中四氯化碳的浓度又有所升高,在 2004 年 10 月份曾出现 2 923.4 $\mu\text{g/L}$ 的高峰值,其余时间浓度虽有所波动,但一直为全区最高(图 1)。

北区果园井中的四氯化碳浓度与南区主要水井中的四氯化碳浓度具有同步变化的特征。污染事件

发生后,部分水井被关停,南北开采差异性减弱,改变了地下水局部流场,导致四氯化碳浓度升高。2005 年后,该井的四氯化碳浓度波动不大,基本在 100 $\mu\text{g/L}$ 以下(图 1),但仍远高于 2 $\mu\text{g/L}$ 的国家标准。

3 四氯化碳时间变化特征控制因素

3.1 污染源输入的影响

研究区四氯化碳污染主要来自农药厂外排废水的入渗:①高浓度四氯化碳废水通过基岩裸露段直接流入岩溶含水层;②通过排污渠底土层的渗漏间接进入岩溶含水层。由图 2 可以看出,在 2005 年前,农药厂井与农药厂排水口的四氯化碳浓度变化有较好的响应关系。但在 2005 年后,该农药厂采取整改措施,更新生产工艺,排水口所排放的废水所含的四氯化碳浓度已经非常低,两者之间的响应关系不明显。

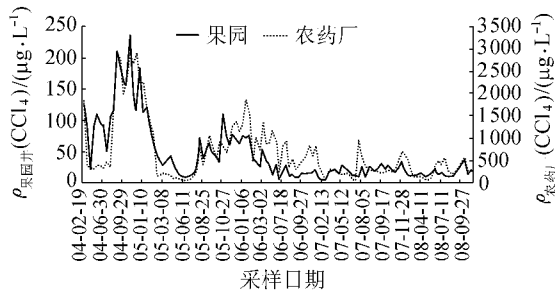


图 1 典型井四氯化碳质量浓度历时曲线

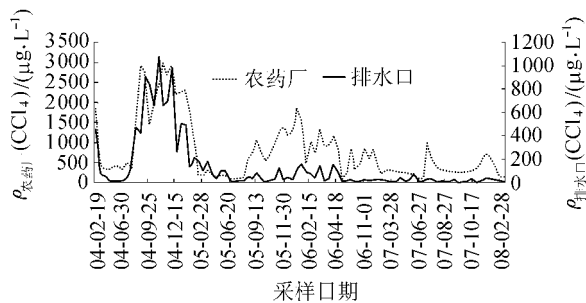


图 2 农药厂井与农药厂排水口四氯化碳浓度关系

3.2 降水量的影响

本区裂隙岩溶地下水主要的补给方式为:①低山丘陵裸露的寒武、奥陶系灰岩(部分)直接接受大气降水的垂直入渗补给;②覆盖在第四系松散层下方的各灰岩含水岩组接受孔隙水补给;③岩溶地下水覆盖第四系松散层出现“天窗”或靠近河槽底板时,接受地表水(河水)的渗漏补给。

由图 3 可见,农药厂井四氯化碳浓度与降雨量响应关系较明显。四氯化碳浓度较高多集中在降雨较多的 8~10 月份。这主要是由于该厂附近土壤、岩层孔隙、裂隙中残存的四氯化碳被淋滤,增加了其溶解量。同时降水会补给地下水,起到一定的稀释作用,但与淋滤作用比较,稀释作用的影响较弱,所

以四氯化碳的浓度表现为升高。在中区过渡区和北区人工集中排泄区,井水中四氯化碳浓度在雨后大多降低,主要是由于雨水补给地下水增加稀释作用所致。

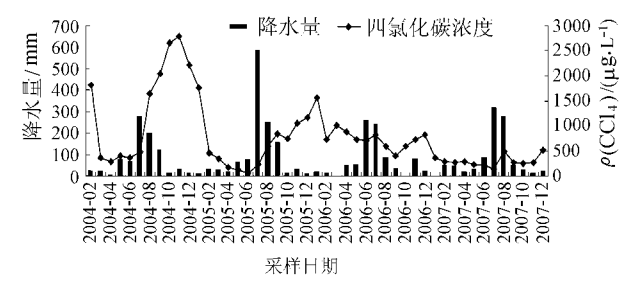


图3 农药厂井四氯化碳浓度与降雨量关系

3.3 开采量的影响

地下水的开采强度和开采量表现为地下水位的变化及由此引起的地下水流场的变化。受地形地貌的控制,无论枯水期、丰水期和平水期,流场的最南端为最高水位,向东北方向逐渐降低,中部等水位线比较平缓,北区水位最低。2004年12月南区农药厂附近水位为30 m,北区果园井附近水位为20 m。2004年12月以来北区部分水井关停,开采量明显减少,地下水位明显抬升。到2005年8月,南区农药厂附近水位约为35 m,北区果园井水位约为30 m。水位抬升减缓了南北的水力交替,减慢了污染岩溶水向北的补给速度,同时地下水开采强度的降低,增加了含水层的富水量,增加了稀释作用。

4 结 论

a. 通过对该水源地典型井的长期监测发现,在污染初期,南区农药厂井和北区果园井污染严重,污染羽呈“哑铃型”。在采取治理措施、关闭部分水井之后,全区四氯化碳浓度普遍有所降低,北区污染重心逐渐减弱,到2005年基本消失。

b. 影响四氯化碳浓度的因素主要包括降水、污染源输入、开采量等。在不同区域起主要作用的影响因素不尽相同,在南区污染中心,污染初期污染源的输入决定了该区四氯化碳的浓度较高,切断污染源后,降水带来的淋滤作用是主要的影响因素,污染初期北区作为地下水的集中排泄区,巨大的开采量影响地下水流场,使得污染羽向北迁移,四氯化碳浓度较高,部分水井关停之后,开采量下降,地下水流场部分改变,降水的稀释作用是影响四氯化碳浓度的主要因素,中区四氯化碳浓度的主要影响因素是降水的稀释作用。

参考文献:

[1] ALVAREZ P J, SCHNOOK J L. Reductive dechlorination of

carbon tetrachloride with iron[J]. Hazardous Materials, 1995, 4(2):205.

[2] HELPERIN A N. California's contaminated groundwater[J]. Natural Resources Defense Council, 2001(4):3-18.

[3] 方生, 陈秀玲. 地下水开发引起的环境问题与治理[J]. 地下水, 2001, 23(1):8-11.

[4] KUPPER B H, WEALTHALL G P, SMITH J W N, et al. An illustrated handbook of DNAPL transport and fate in the subsurface[J]. Environmental Agency, 2003(16):562-571.

[5] MORRISON R D. Application of forensic techniques for age dating and source identification in environmental litigation[J]. Environment Forensics, 2000(1):131-153.

[6] DAVIS A, FENNEMORE G, PECK C. Degradation of carbon tetrachloride in a reducing groundwater environment: implications for natural attenuation[J]. Applied Geochemistry, 2003, 18(18):503-525.

[7] MAYOTTE T J. Bench-scale evaluation of bioaugmentation to remediate carbon tetrachloride-contaminated aquifer materials[J]. Ground Water, 1996, 34(2):358.

[8] 韩宝平, 王小英, 朱雪强, 等. 某市岩溶地下水四氯化碳污染特征研究[J]. 环境科学学报, 2004, 24(6):983-988.

[9] 刘永娟, 韩宝平, 王小英. 地下水四氯化碳污染现状与治理技术研究进展[J]. 水资源保护, 2005, 21(2):173-179.

(收稿日期:2008-05-23 编辑:徐娟)

· 简讯 ·

重庆加密监测三峡库区水质

为确保三峡库区水质安全,及时掌握库区运行水位下降期间水质变化情况,重庆市环保部门在三峡库区运行水位下降期间对相关断面水质进行了加密监测。

按照三峡工程初期运行调度要求,三峡库区运行水位于2009年4月开始降低。据了解,加密监测的范围包括三峡库区“三江”干流及长江一级支流40条,主要涉及巫山、奉节、云阳、万州、忠县、丰都、涪陵、长寿等17个区县。“三江”(长江、嘉陵江、乌江)干流共设监测断面18个,长江一级支流设置监测断面36个。监测频率及时间为5~8月每月1次,分别在每个月的5日进行。对发生“水华”的河段,监测频次应根据“水华”的严重程度、持续时间以及影响范围等具体情况区别对待,必要时每天均需开展监测。监测指标包括28项常规监测指标及10项“水华”应急监测指标。

(本刊编辑部 供稿)