

孔祥胜,苗迎,栾日坚,等. 重工业区高脆弱岩溶含水层中多环芳烃污染的初步研究[J]. 中国岩溶,2015,34(4):331-340.
DOI:10.11932/karst20150404

重工业区高脆弱岩溶含水层中多环芳烃污染的初步研究

孔祥胜¹,苗迎¹,栾日坚²,杨奇勇¹,秦慷妮¹

(1. 中国地质科学院岩溶地质研究所/国土资源部岩溶生态系统与石漠化治理重点实验室,广西 桂林 541004;

2. 中国冶金地质总局山东局测试中心,山东 济南 250014)

摘要:以西南岩溶地区某市重工业区为研究对象,采集水文地质单元内地下水和土壤样品,利用气相色谱-质谱法(GC-MS)测试美国环保署16种多环芳烃(PAHs)优控物。初步研究表明,研究区地下水16种PAHs均被检出,浓度为1 135.79~1 361.26 ng/L,以菲、蒽、苯、屈、芘为主;地下水处于中等污染程度,其中苯并[a]蒽、屈、苯并[b]蒽、苯并[k]蒽4种浓度超过美国EPA2009《国家推荐的优先有毒污染物水质标准》标准;PAHs特征比值显示含水层中的PAHs来源于燃煤和炼焦污染源,与钢铁厂和化肥厂排放的特征有机污染物一致。研究区污染源下游大面积区域地下水已经受到PAHs污染,且出现排泄区PAHs浓度高于径流区的现象,岩溶含水层PAHs的污染主要受两方面影响:一是洼地、裂隙发育,断层破碎带和强风化白云岩等为PAHs在含水层中的运移提供了有利条件,同时污染源区内地下水大量开采加速了污染物向地下水的入渗;二是水电站建坝蓄水发电,江水位抬高,河岸地下水排泄速度减慢,可能致使岩溶含水层中PAHs的自净能力减弱。生态风险评价显示地下水中菲、蒽、芘、苯并[a]蒽、苯并[b]蒽处于重污染风险,应采取措施降低污染风险。

关键词:多环芳烃;钢铁厂和化肥厂;岩溶含水层;脆弱性;风险评价

中图分类号:X52

文献标识码:A

文章编号:1001-4810(2015)04-0331-10

0 引言

多环芳烃是一组环境毒性有机污染物,具有持久性、挥发性、生物蓄集性、高毒性,大多数具有“三致”作用,对人体健康和生态环境造成危害,因此许多国家将其列入环境优先控制污染物^[1]。随着社会经济的迅速发展,化石燃料的大量使用,人为排放的多环芳烃日益增加,据 Xu et al(2006)^[2]的统计,中国2003年16种PAHs排放量高达25 300吨,接近美国1990年的排放峰值。城市工业区是多环芳烃集中排放的区域,因此城市及其周边地下水是多环芳烃主要的污染区域。关于非岩溶区地下水中多环芳烃的污染研究,在国外,Bomboi et al(1991)^[3]、Focazio et al(2008)^[4]、Masih et al(2008)^[5]、Beenish et al(2012)^[6]先后对美国、巴基斯坦、印度等国家进行了

报道。在国内,崔学慧等^[7]、罗庆等^[8]、D. M. Han^[9]等、龚香宜等^[10]分别对太湖平原城近郊、沈阳市细河、北京城市垃圾场周边和江汉平原四湖流域地下水中多环芳烃的污染进行了研究。关于岩溶地下水中多环芳烃的研究,在国外,W. R. Elliott等^[11]在美国Tumbling Creek洞穴溪流中检测出较低含量的苯并[ghi]花和苯并[e]芘;C. D. Meccalfe等^[12]对墨西哥尤卡坦地区岩溶含水层系统中发现PAHs仅在部分地区检出,且水溶性PAHs占主要比例。在国内,孔祥胜^[13-14]等、胡英^[15]等、蓝家程等^[16]主要研究了中国西南岩溶地区地下河和泉中的PAHs污染特征;徐建国等^[17]报道了山东济南地区的岩溶泉中的PAHs污染特征;Shao Yixiao(2014)等^[18]报道了山西郭庄地区煤矿开采区岩溶含水层中的PAHs污染状况。有关城市工业区岩溶含水层中多环芳烃的污

基金项目:中国地质科学院岩溶地质研究所控基金(编号:2015007);西南主要城市地下水污染调查评价项目(编号:1212011121166)

第一作者简介:孔祥胜(1965-),男,高级工程师,博士,主要从事环境有机地球化学研究。E-mail: karstkxs@126.com。

收稿日期:2015-06-26

染研究尚未见报道,本研究以西南地区某市重工业区为对象,初步研究脆弱岩溶含水层中的多环芳烃污染特征和生态风险,以期为全国地下水污染调查评价提供典型案例,为岩溶地区城市规划、工业布局、地下水保护和管理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于我国西南岩溶地区某市重工业区,分布有钢铁厂(产量 1 000 万 t/a)、化肥厂(产量 55 万 t/a)和发电厂(发电量 20 亿(kw·h)/a)等大型企业。如图 1 所示,工作区地处河曲北岸地块,为孤峰溶蚀平原,圆形封闭洼地、条形洼地较发育。区内断裂构造较为发育,处于西流断裂(东西向)与帽合断裂(南北向)交汇部位,构造裂隙发育,岩体破碎。地层岩性为上覆第四系冲积层(WQ₃^{al}),厚度 25.86 m;溶余堆积(Q^{al})层,厚度 2~15 m;下伏基岩为石炭系中统大埔组(C₂d)地层,厚层至块状白云岩,局部夹灰质白云岩,厚度 197 m。本次钻探布设 ZK1 井和 ZK2 井深约 65 m,揭示了白云岩含水层上部为强风化,下部为中风化。研究区地下水划分为第四系孔隙水和赋存于中石炭统大埔组白云岩中的裂隙溶洞水两种类型。①第四系孔隙水:溶余堆积红粘土属弱透水岩组;河流冲积物堆积的粘性土及含砾石的粘性土层属中等至强透水岩组。②裂隙溶洞水:工作区内下伏基岩为白云岩、灰质白云岩,岩石破碎,裂隙溶孔发育,有利于岩溶发育和地下水富集。

如图 1 所示,研究区地表水北岸为地下水一级系统,一级系统划分为 II-1、II-2 两个二级系统,II-1 子系统西面均以河流为排泄边界、北面以丘陵分水岭为界、东面以帽合断层为边界;II-2 子系统位于 II-1 子系统的东面,北面以丘陵分水岭为界,西面以帽合断层为边界,东面均以河流为排泄边界。II-1 子系统是本次研究区域,面积约 15 km²。研究区地下水补、径、排条件为:工作区内岩石节理裂隙发育,岩体破碎,第四系结构松散,有利于大气降雨和地表水入渗。降雨与地表水入渗是工作区主要地下水补给来源,其次为北面碎屑岩区侧向渗流补给及工业废水回渗补给。地下水主要赋存于下伏强岩溶化碳酸盐岩溶隙、岩溶管道中。由于研究区水文地质单元面积小,地下水从分水岭到河谷的距离仅为几公里,地下水主要表现为浅循环、短径流的运动特征。区内岩溶洼地、裂隙、溶孔发育,大规模溶洞少见,形成相

对均匀的岩溶发育条件,地下水径流方式以扩散流为主。地下水总体流向为自北东向南西径流,排泄于地表河,区域地下水位 3~8 m,区内工厂生产用水和村庄生活饮用水抽水也是地下水排泄的方式,但排泄量较小。自 2009 年电站蓄水发电,河流水位抬高约 12 m,对地下水的排泄影响较大。

1.2 样品采集

2014 年 12 月 14 日,根据主要污染源分布和水质监测需要,在研究区共布设 3 个地下水采样点,其中 2 个监测井,1 个供水井(图 1),采样深度约 25 m,为弱风化白云岩含水层。监测井 ZK1 位于钢铁厂西南烧结车间围墙边 60 m 处,监测井 ZK2 位于化肥厂西南围墙边 20 m 处,两监测井分别用于监控钢铁厂、化肥厂地下水污染的厂界浓度水平;JO 机井为其下游 1.5 km 处村民的供水井,用于监控下游饮用水源的污染程度和范围。3 个采样点基本控制该研究区水文地质单元内地下水污染状况。水样采集、保存按中国地质调查局技术标准 DD2008-01《地下水污染调查评价规范》^[19]要求进行。采样时先抽出井中 3 倍水体积后再进行,水样采用 1 L 有机专用棕色玻璃瓶迅速一次性采集密封(瓶内无气泡)。为初步说明岩溶含水层中 PAHs 的来源及其在上覆土层的迁移变化情况,于 ZK1 位置垂直采集土壤样品 2 个,深度为 0~20 cm 和 50~60 cm;土样用洁净的棕色玻璃瓶盛装密封。样品采集后置于保温箱 4℃保存,7 日内完成前处理。

1.3 分析与测试

多环芳烃地下水和土壤样品前处理和测试方法与文献[13,20]一致。地下水中多环芳烃采用气相色谱-质谱联用仪(Agilent, 6890N GC/5975MSD)分析。土壤中多环芳烃采用 LC-Vpseries 高效液相色谱仪 RF-10Axl 荧光检测器,SPD-10Avp/SPD-10AVvp 紫外检测器(日本岛津公司)分析。16 种 PAHs 指标为:2~3 环为萘(Nap)、蒽(An)、苊(Flu)、菲(Phe)、蒽(An)、荧蒽(FlA)7 种,4 环为芘(Pyr)、苯并[a]蒽(BaA)、屈(Chr)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF)5 种,5 环为苯并[a]芘(BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘(InP)、二苯并[a,h]蒽(DaA)3 种,六环为苯并[ghi]芘(BgP)1 种。

1.4 质量控制和质量保证

实验过程中的质量控制/质量保证(QA/QC)措施参见文献[13,20]。整个分析过程按方法空白、加标空白、基质加标、样品平行样进行质量保证和质量控制,并用回收率指示物监测样品制备和基质影响。

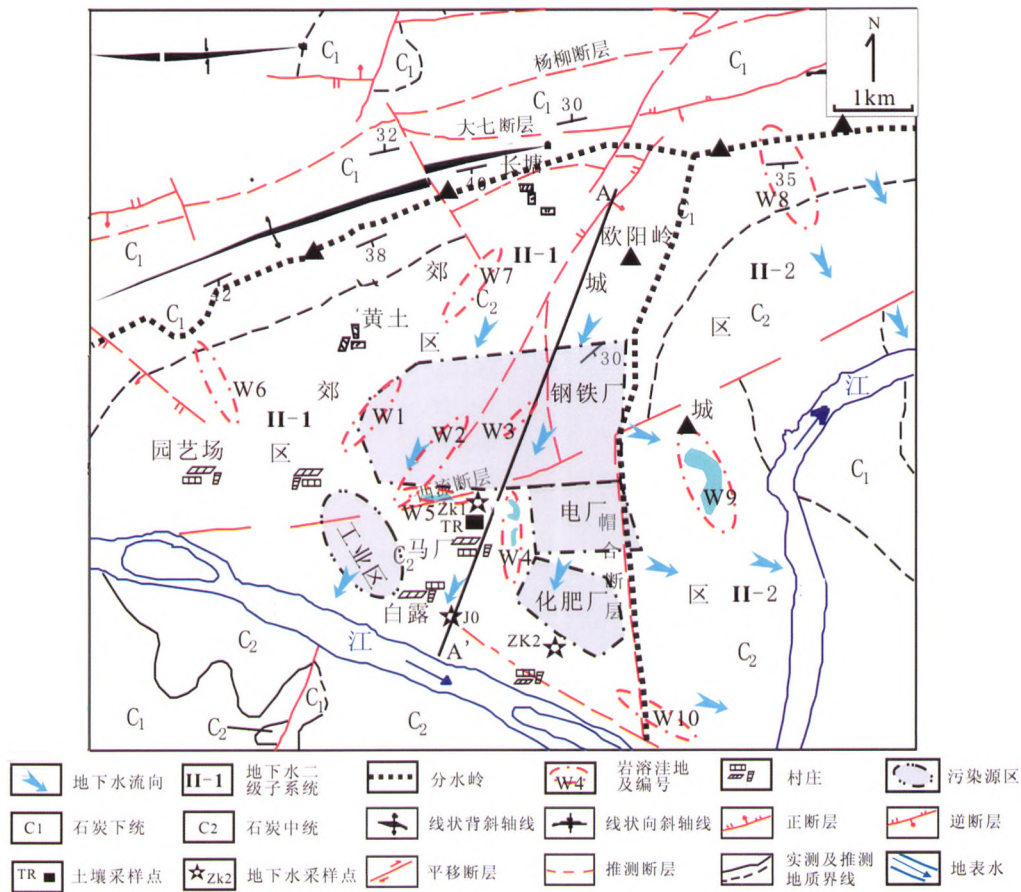


图 1 研究区水文地质与采样点示意图

Fig. 1 Schematic diagram of hydrogeology and sampling sites in the study area

本研究水样中回收率指示物的回收率为 70%~102%，平均值为 82%，方法检出限为 0.1~1.0 ng/L。土壤样品回收率指示物的回收率为 83%~105%，平均值为 95.83%，方法检出限为 0.8~1.6 ng/g。

2 结果

研究区 3 个监控井含水层和土壤中的 PAHs 组成及浓度见表 1。

岩溶含水层中，美国环保局确认的 16 种 PAHs 优先控制污染物全部被检出，其中萘烯在 ZK1 和 ZK2 井中未检出，JO 井中仅检出较低的浓度；茚在 ZK1、ZK2 井中检出低浓度，JO 井未检出；二苯并[a, h]蒽在 ZK1 井中检出低浓度，在 ZK2 和 JO 井中未检出。地下水中 Σ PAHs 浓度范围为 1 135.79~1 361.26 ng/L，平均值为 1 211.25 ng/L，其中菲浓度最大，其次是蒽、蔡、屈、芘。含水层中 2~3 环、4 环和 5~6 环 Σ PAHs 浓度均值分别为 935.66 ng/L、280.85 ng/L、3.73 ng/L，低环 PAHs 高于中、高

环 PAHs 3.2 倍。国际癌症研究机构 (IARC) 提出的 6 种潜在致癌物 BaA、BbF、BkF、BaP、InP 和 DaA 的浓度之和为 86.45 ng/L，占 PAHs 总量的 7.08%。土壤表层土 (0~20 cm) 中 PAHs 浓度为 1 580.6 ng/g，以 4~6 环 PAHs 为主；而中层土 (50~60 cm) 中 PAHs 浓度为 358.2 ng/g，以 2~3 环 PAHs 为主。根据 Maliszewska-Kordybach^[21] 建立的标准，土壤中 16 种多环芳烃的总量小于 200 μ g/kg 则可认为是未被污染，200~600 μ g/kg 之间为轻微污染，600~1 000 μ g/kg 为中等污染，大于 1 000 μ g/kg 为重污染。因此本研究区土壤属于重污染水平。

采样点地下水中 PAHs 最大浓度为 1 361.27 ng/L，未超过 GB5749-2006《生活饮用水卫生标准》^[22] PAHs 总量的限值 (2 000 ng/L)，如按美国 EPA2009《国家推荐的优先有毒污染物水质标准》^[23]，苯并[a]蒽、屈、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽 4 种浓度超过健康消耗值标准，对人体存在一定危害情况。由表 2 可知，地下水中 PAHs 的严重污染多发

表 1 研究区岩溶含水层和土壤中 PAHs 的质量浓度

Table 1 Concentrations of PAHs in karst groundwater and soils in the study area

PAHs	ZK1 井水 (径流区)	ZK2 井水 (排泄区)	JO 井水 (排泄区)	USEPA 标准	土壤 TR(0~20 cm)	土壤 TR(50~60 cm)
	ng/L				ng/g	
Nap	178.95	167.03	102.36	/	182.0	116.0
Acy	ND	ND	0.30	/	10.1	ND
Ace	0.14	20.16	0.12	670×10 ³	ND	ND
Flu	0.73	10.61	ND	1 100×10 ³	25.3	11.4
Phe	415.8	434.51	560.21	/	190.0	38.5
Ant	250.76	246.62	296.01	8 300×10 ³	23.3	ND
FlA	42.54	24.2	55.94	130×10 ³	304	40.3
Pyr	145.63	61.56	73.02	830×10 ³	228	41.2
BaA	12.79	14.26	20.88	3.8	90.5	15.8
Chr	52.48	92.24	166.57	3.8	156.0	26.9
BbF	28.86	43.58	48.83	3.8	147.0	23.6
BkF	31.67	15.59	34.60	3.8	50.3	9.1
BaP	0.99	3.07	1.09	3.8	68.1	11.5
InP	0.82	1.49	0.73	/	48.7	13.1
DaA	0.09	ND	ND	3.8	ND	ND
BgP	1.43	0.88	0.61	/	56.5	11.1
ΣPAHs	1 163.68	1 135.8	1 361.27	/	1 580.6	358.2
2—3 环ΣPAHs	888.92	903.13	1 014.94	/	735.0	205.9
4 环ΣPAHs	271.43	227.23	343.9	/	672.3	116.6
5—6 环ΣPAHs	3.33	5.44	2.43	/	173.3	35.70

注:ND 表示未检出。

表 2 不同地区地下水中 PAHs 的浓度

Table 2 Concentrations of PAHs in groundwater from different areas

地区	PAHs 数量	浓度范围/ng/L	平均值/ng/L	环境特征	文献
本研究区(岩溶机井)	16	1 135.79~1 361.26	1 211.25	城区,以工业污染为主	本研究
广西百朗地下河	16	54.7~192.0	102.3	流域,以生活、农业为主	[13]
重庆老龙洞岩溶泉	16	288.7~15 200	1 696	城区,以工业污染为主	[16]
重庆老龙洞地下河	16	81.5~8 019	1 438	同上	[16]
山东济南泉域	14	1.2~317	17.9	城区,以工业污染为主	[17]
贵阳市某加油站(岩溶泉)	16		667.5	城区加油站	[24]
山西郭庄地区(岩溶机井)	16	2 137~9 037	5 020	矿区,煤矿开采	[18]
辽宁沈阳市细河(机井)	16	51~389	133	城区,城市污水	[8]
湖北江汉四湖流域(机井)	16	55.86~224.63	106.31	农业、盐业、油田开采	[10]
太湖平原地下水(机井)	16	4~32 449	4 420	城区,以工业污染为主	[7]
Groundwater in Rawalpindi, Pakistan	16	201~1 634	763	石化工业区	[4]
Groundwater of a semi-arid region in India	12	13.2~64.3	31.86	半干旱地区	[5]
Groundwater of Gorakhpur, in India	16	10.24~43.85	20.95	城区,城市污水	[6]
A coal tar sites in Neckar valley in Germany	7	162 700~208 900	186 300	煤气厂站	[25]
Groundwater of metropolitan city, in India	16	127 600~532 900	300 460	油罐区	[26]
Groundwater of Rio de Janeiro , in Brazil	16	50~124 790		汽油站	[27]

生在有排放源的石油冶炼、储存区、化工区、煤气站、加油站、煤矿开采区、钢铁和化肥工业区，而城市生活区、偏远山区城镇及干旱地区则污染程度较轻或无污染。本研究区地下水处于中等污染程度。与表 2 所列岩溶泉、地下河及油气储存区泄漏污染的地下水不同，本研究区地下水表观水质清澈、感官无味、无嗅，因此具有一定的隐蔽性。

3 分析与讨论

3.1 岩溶含水层中 PAHs 的来源

关于 PAHs 的来源解析研究者作了大量研究。Baumard 等^[28]利用轻分子量 PAHs(Σ LMW, 2~3 个苯环)与重分子量 PAHs(Σ HMW, 4~6 个苯环)

的比率来区分自然源和燃烧源。当 Σ LMW/ Σ HMW 比值 >1 和 <1 时分别显示为自然源和燃烧源; Budzinski 等^[29]利用比值 $\text{Ant}/(\text{Ant} + \text{Phe}) > 0.1$ 和 <0.1 时分别判定为火成源和自然源。Yunker 等^[30]利用 $\text{FlA}/(\text{FlA} + \text{Pyr}) < 0.40$, 表征以石油源为主; $0.40 < \text{FlA}/(\text{FlA} + \text{Pyr}) < 0.50$, 表征石油类物质燃烧源; $\text{FlA}/(\text{FlA} + \text{Pyr}) > 0.50$, 表征以草、木、煤燃烧源为主; $\text{BaA}/(\text{BaA} + \text{Chr}) < 0.2$ 和 >0.35 分别判定自然源和火成源, $0.2 < \text{BaA}/(\text{BaA} + \text{Chr}) < 0.35$ 判定为两者的混合源; 汤国才研究^[31]报道 Pyr/Bap 比值在 $1\sim6$ 之间表示交通污染源, 在 <1 时表示煤和生活污染源; Bap/Bgp 比值在 $0.30\sim0.44$ 之间表示交通污染源, 在 $0.9\sim6.6$ 之间表示燃煤污染源。研究区环境介质中 PAHs 的特征比值列于表 3。

表 3 研究区环境介质中 PAHs 的特征比值
Table 3 Characteristic ratios of PAHs in environmental media of the study area

环境介质	采样点及深度	Σ LMW/ Σ HMW	Ant/ (Phe + Ant)	FlA/ (FlA + Pyr)	BaA/ (BaA + Chr)	Pyr/BaP	BaP/BgP
土壤	TR(0~20 cm)	0.87	0.11	0.57	0.37	3.34	1.21
	TR(50~60 cm)	1.35	0.00	0.49	0.37	3.58	1.04
地下水	J0-25m	2.74	0.35	0.40	0.12	0.35	0.94
	ZK1-25m	2.70	0.38	0.23	0.21	0.93	1.48
	ZK2-25m	3.40	0.36	0.28	0.13	0.53	2.79

研究区含水层上覆表土层(0~20 cm)中的 Σ LMW/ Σ HMW 比值 <1 , 显示环境中 PAHs 来源于燃烧源, 而深层土(50~60 cm) Σ LMW/ Σ HMW 比值 >1 , 地下水中的 Σ LMW/ Σ HMW 比值 >1 , 这是因为大气干湿沉降至地表后, 高环 PAHs 主要吸附于土壤表层, 而低环 PAHs 容易向下迁移^[20](图 2); 另外, 企业排放的废水中高环 PAHs 在入渗地下水前已被强烈吸附在悬浮物中^[32], 因此 Σ LMW/ Σ HMW 比值显示从表层土、深层土、地下水升高的现象。本研究表土的 $\text{Ant}/(\text{Ant} + \text{Phe})$ 比值 >0.1 , 也显示环境中 PAHs 主要来源于燃烧源, 深层土的 $\text{Ant}/(\text{Ant} + \text{Phe})$ 比值 <0.1 , 原因是由于土壤吸附作用, Ant 逐渐降低至检出限以下; 同时, 在热力学上 Phe 的稳定性高于 Ant^[33-34]。然而, 位于土壤覆盖层(包气带)之下地下水中的 $\text{Ant}/(\text{Ant} + \text{Phe})$ 比值为 $0.35\sim0.38$, 高于表土, 显示燃烧源, 这种现象可能指示岩溶含水层中的 Ant、Phe 的污染途径主要是通过岩溶洼地的管道和裂隙迁移而来。土壤覆盖层

(表土和深层土)的 $\text{FlA}/(\text{FlA} + \text{Pyr})$ 比值为分别 0.57 和 0.49, $\text{BaA}/(\text{BaA} + \text{Chr})$ 比值均为 0.37, 两者的比值均表征燃煤燃烧源, 而地下水中 $\text{FlA}/(\text{FlA} + \text{Pyr})$ 比值为 $0.23\sim0.40$, $\text{BaA}/(\text{BaA} + \text{Chr})$ 比值为 $0.12\sim0.21$, 两者的比值趋于石油来源, 这与周边环境中的 PAHs 污染源不一致, 原因可能与 PAHs 在含水层中复杂的生物降解有关^[35]。土壤层中的 Pyr/Bap 、 Bap/Bgp 比值分别在 3.34 和 3.58、1.04 和 1.21, 分别显示交通污染源、燃煤污染源, 土壤采样点主要接受大气干湿沉降的 PAHs, 与采样点位于市郊交通尾气排放和钢铁厂燃烧燃煤大气排放相符。地下水中的 Pyr/Bap 、 Bap/Bgp 比值分别在 $0.35\sim0.93$ 和 $0.94\sim2.79$, 两者均主要显示燃煤污染源, 这与上游污染源区钢铁厂、化肥厂大量使用燃煤和炼焦一致, 也与文献^[36]报道的燃煤焦化的特征比值相近。因此, 岩溶含水层中的 PAHs 主要来源于燃煤燃烧和炼焦排放。

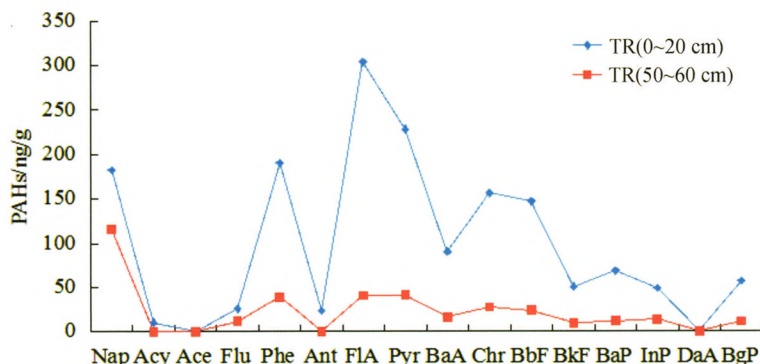


图2 研究区岩溶含水层上覆土壤中多环芳烃的成分谱

Fig. 2 Component spectrum of PAHs in overlying soil of the karst aquifer in the study area

如图3所示,地下水3个采样点的PAHs的成分谱线基本一致。区别在于下游JO井中的菲和屈显著高于其上游的ZK1井,以及东侧化肥厂下游的ZK2井,这可能与ZK1井和JO井中间地带的白露工业区排放的PAHs污染物有关(见图1)。根据调查,该工业区有啤酒生产、机械加工业(含两大燃气储罐)等几十家企业,存在潜在的污染源。ZK2井检出的萘烯和芴浓度分别为20.16 ng/L和10.60 ng/L,

而ZK1和JO井的萘烯和芴浓度仅接近检出限(小于0.8 ng/L),这与化肥厂采用炼焦生产合成氨工艺有关。Khalili^[37]等研究证实芴是焦煤燃烧产生的主要特征化合物之一。3个井水中普遍存在苯,也与钢铁厂炼焦炭和煤焦制氮有关,因为炼焦过程中常常回收苯为副产品。因此,研究区岩溶含水层中的PAHs污染特征与钢铁厂和化肥厂的生产工艺和排放的特征有机污染物有关。

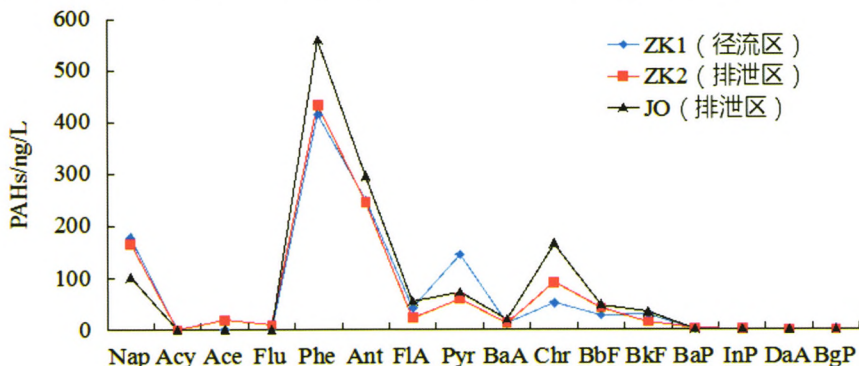


图3 研究区岩溶含水层中多环芳烃的成分谱

Fig. 3 Component spectrum of PAHs in karst aquifer of the study area

3.2 岩溶含水层PAHs污染的影响分析

岩溶含水层中PAHs污染的影响因素分析主要从岩溶发育与断裂构造,地下水系统补、径、排条件,下游水电站拦水坝建设3方面进行。

3.2.1 岩溶发育与断裂构造影响

根据资料①和本次调查,研究区岩溶发育强烈,岩溶洼地密度2.65个/km²,为圆形封闭洼地,条形洼地,其中较大的W1、W2、W3洼地分布在钢铁厂区的西部和中部,W4、W5洼地分布在其西南厂界附

近,这些洼地大部分有断层穿过(见图1)。另外,资料①和本次钻探结果显示,钻孔遇洞率45.3%,线溶洞率6.34%。含水层白云岩上部为强风化带或下部为中风化带,且研究区处于西流断裂(东西向)与帽合断裂(南北向)交汇部位,构造裂隙发育,岩体破碎(见图1和图4)。这些岩溶发育条件,裂隙、断层破碎带等给含PAHs废水和大气干湿沉降物渗入含水层提供了有利的传输通道,减少了上覆土壤对PAHs的

①广西壮族自治区地质局编制《中华人民共和国区域水文地质普查报告(柳州幅)》,比例尺1:200000,1980年6月。

吸附作用,也显示了岩溶含水层防污性能的脆弱性。

3.2.2 地下水系统补、径、排条件影响

图 4 所示,研究区域地下水补给区位于钢铁厂的东北部、北部,主要的污染源钢铁厂、发电厂位于径流区的前端,ZK1 井位于径流区的中部,JO 井位于排泄区(该区村庄饮用水井普遍分布在径流区和排泄区)。地下水流经钢铁厂、发电厂、白露工业区时,大量含 PAHs 的废水、固废淋滤液和大气干湿沉降物入渗造成下游地下水的 PAHs 污染。因此,污染源所处地下水系统的位置也是影响原因之一。另外,钢铁厂生产大量抽取地下水(约 12 000 m³/d),致使周边地下水水位下降,形成降落漏斗,加快污染物从地表一包气带—含水层的入渗速度。

3.2.3 下游水电站拦水坝建设影响

如图 4 所示,自 2009 年河流水电站建坝蓄水发

电,河流水位抬高 12 m,研究区岸边 AA'剖面的地下水水位也相应提高。按电站建设前河流枯水期水位 72.0 m 高程计算,其水力坡度为约 4‰,电站建设后其水力坡度仅为 1‰左右,沿岸地下水坡降大为减少。根据资料②分析,目前沿岸地下水水位在距离岸边 1.5~2 km 的范围内基本保持在 84.1 m 高程,地下水流速减慢,当污染物随地下水径流到达白露工业区时,此处水位基本与地表水持平,排泄速度较慢,可能引起含水层中 PAHs 的累积^[38]。一般情况下,在地下水稀释和生物降解作用下,地下水污染物随远离污染源的距离而逐渐降低^[24],而本研究则得到相反的结果,下游 JO 井地下水总 PAHs 浓度(1 361.27 ng/L)大于其上游 ZK1 井(1 163.68 ng/L)。因此推测下游水电站建坝抬高水位可能使沿岸岩溶含水层中 PAHs 自净能力减弱。

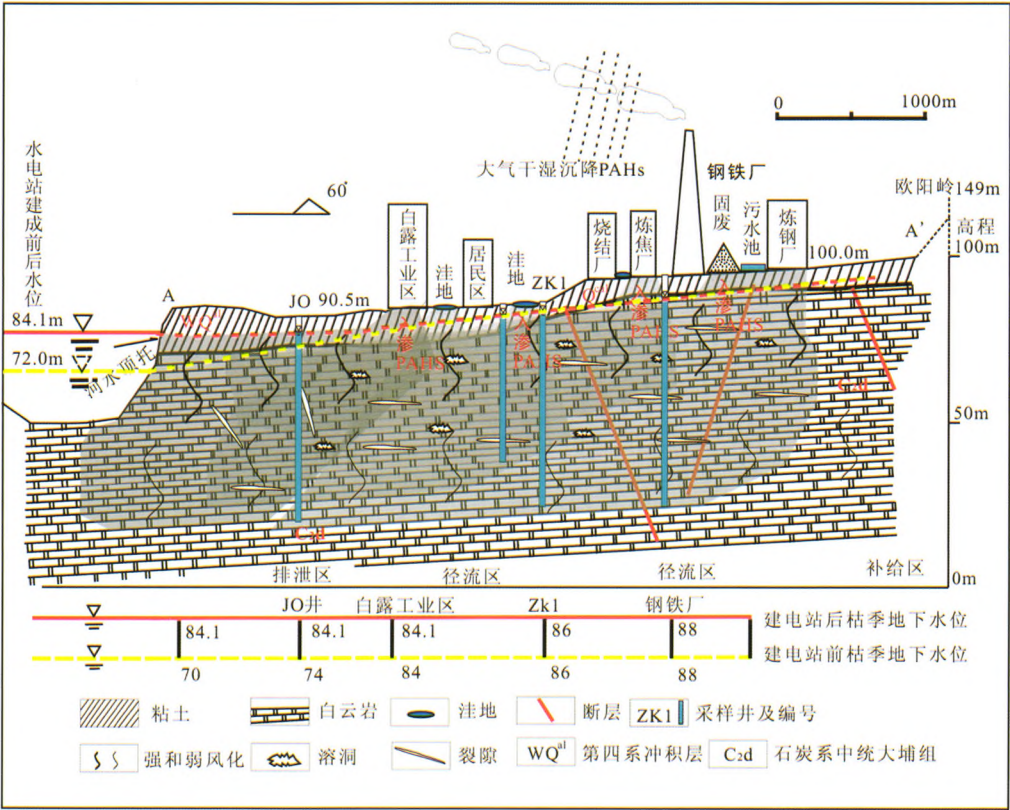


图 4 研究区岩溶含水层中多环芳烃的迁移模式

Fig. 4 Migration model of PAHs in karst aquifer of the study area

3.3 含水层中 PAHs 的生态风险评价

根据 Kalf 等^[39]的研究,可以用风险商值 (riskquotient, RQ) 的方法来评价介质中 PAHs 的生

态风险,其公式如下: $RQ = cPAHs / cQV$, $RQNCs = cPAHs / cQV(NCs)$, $RQMPCs = cPAHs / cQV(MPCs)$ 。利用该方法仅能评价 Nap、Flu、Phe、

②广西水文地质工程地质队内部资料:《广西柳州市水文工程环境地质调研文集》,2012 年 5 月。

Ant、FlA、BaA、BkF、BaP、InP、BgP10 种单体 PAH 化合物的生态风险,Cao 等^[40]研究补充了 Acy、Ace、Flu、Pyr、BbF、DaA 6 种单体 PAH 的生态风险评价。这 16 种 PAH 单体的最低和最高风险值见表 4。由此可以根据前人研究^[39,41];当 RQNCs<1.0 表示处于低风险,当 RQ(MPCs)>1.0,表明处于严重污染,应立即采取必要措施,当 RQNCs>1.0 且

RQMPCs<1.0,说明处于中等风险,需考虑采取控制和修复措施。由表 4 可知,3 个采样点中,Acy、Ace、DaA 3 种 PAH 处于低风险;Nap、Flu、FlA、Pyr(仅 ZK2 井)、Chr、BkF、BaP、InP、BgP 8 种处于中等风险,Phe、Ant、Pyr(ZK1 和 JO 井)、BaA、BbF 5 种 PAH 处于重污染风险。当地政府应该引起重视,并采取措施以降低这些化合物的污染风险。

表 4 研究区地下水中 PAHs 的 RQ(NCs) 和 RQ(MPCs)值
Table 4 Values of RQ(NCs) and RQ(MPCs) of PAHs in groundwater in the study area

采样井			ZK1			ZK2			JO 井		
PAHs	NCs	MPCs	浓度 ng/L	RQ (NCs)	RQ (MPCs)	浓度 ng/L	RQ (NCs)	RQ (MPCs)	浓度 ng/L	RQ (NCs)	RQ (MPCs)
Nap	12	1200	178.95	14.91	0.15	167.03	13.92	0.14	102.36	8.53	0.09
Acy	0.7	70	ND	0.00	0.00	ND	0.00	0.00	0.30	0.43	0.00
Ace	0.7	70	0.14	0.20	0.00	20.16	28.80	0.29	0.12	0.17	0.00
Flu	0.7	70	0.73	1.04	0.01	10.61	15.16	0.15	ND	0.00	0.00
Phe	3	300	415.8	138.60	1.39	434.51	144.84	1.45	560.21	186.74	1.87
Ant	0.7	70	250.76	358.23	3.58	246.62	352.31	3.52	296.01	422.87	4.23
FlA	3	300	42.54	14.18	0.14	24.2	8.07	0.08	55.94	18.65	0.19
Pyr	0.7	70	145.63	208.04	2.08	61.56	87.94	0.88	73.02	104.31	1.04
BaA	0.1	0	12.79	127.90	1.28	14.26	142.60	1.43	20.88	208.80	2.09
Chr	3.4	340	52.48	15.44	0.15	92.24	27.13	0.27	166.57	48.99	0.49
BbF	0.1	10	28.86	288.60	2.89	43.58	435.80	4.36	48.83	488.30	4.88
BkF	0.4	40	31.67	79.18	0.79	15.59	38.98	0.39	34.6	86.50	0.87
BaP	0.5	50	0.99	1.98	0.02	3.07	6.14	0.06	1.09	2.18	0.02
InP	0.4	40	0.82	2.05	0.02	1.49	3.73	0.04	0.73	1.83	0.02
DaA	0.5	50	0.09	0.18	0.00	ND	0.00	0.00	ND	0.00	0.00
BgP	0.3	30	1.43	4.77	0.05	0.88	2.93	0.03	0.61	2.03	0.02
ΣPAHs	27.2	2720	1 163.6	1 255.3	12.6	1 135.8	1 308.3	13.1	1 361.3	1 580.3	15.8

注:RQ 为风险商值,cPAHs 为介质中某种 PAHs 的浓度,cQV 为某种 PAHs 所对应的风险标准值,RQNCs 为最低风险浓度风险商值,RQMPCs 为最高风险浓度风险商值,cQV(NCs) 为最低风险标准值,cQV(MPCs) 为最高风险标准值。

4 结 论

(1)研究区岩溶含水层中的ΣPAHs 浓度为 1 135.79~1 361.26 ng/L,在钢铁厂、化肥厂为主的工业区地下水中 PAHs 以菲、蒽、苯、屈、芘为主,低环 PAHs 高于中、高环 PAHs。与其他地区相比,本研究区地下水处于中等污染程度;PAHs 特征比值显示燃煤燃烧源和炼焦源,与工业区使用燃煤和进行炼焦一致。土壤中 PAHs 浓度为 1 580.6 ng/g,以 4~6 环 PAHs 为主,属于重污染水平(Maliszewska-Kordybach 建立的标准)。研究区岩溶地下水含水层中的 PAHs 污染特征与钢铁厂和化肥厂的生产工艺和排放的特征有机污染物一致。

(2)研究区地下水系统中污染源下游大面积区域地下水已经受到 PAHs 污染,且出现排泄区 PAHs

浓度高于径流区的现象,说明岩溶含水层防污性能具有高脆弱性。研究区分布的岩溶洼地、裂隙、断层破碎带、白云岩风化带为 PAHs 在含水层中的运移创造了有利条件;同时,污染源区内大量抽取地下水,加快了 PAHs 的入渗;地表河下游水电站建坝蓄水发电,江水水位抬高可能使含水层中 PAHs 自净能力减弱。

(3)研究区地下水中屈、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚并[1,2,3-cd]芘、苯并[ghi]芘处于中等生态风险,菲、蒽、芘、苯并[a]蒽、苯并[b]荧蒽处于重污染生态风险,应采取必要措施。

(4)在地表河修建水电站引起上游城市地下水变化的情况在我国岩溶区并不少见,水位抬升对地下水有机污染物的稀释和降解有何影响?是需要进一步研究的科学问题。

致谢:感谢中国地质大学(武汉)生物地质和环境地质国家重点实验室祁士华教授的环境有机污染物研究团队对样品测试给予的大力支持!感谢审稿专家提出的宝贵意见以及《中国岩溶》吴华英编辑给予帮助!

参考文献

- [1] Wilcke W. Global patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil[J]. *Geoderma*, 2007, 141:157-166.
- [2] Xu S, Liu W, Tao S. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons in China[J]. *Environmental Sciences and Technology*, 2006, 40: 702-708.
- [3] Bomboi M, Hernandez A. Hydrocarbons in urban runoff: their contribution to the wastewaters[J]. *Water Research*, 1991, 25(5):557-565.
- [4] Focazio M J, Kolpin D W, Barnes K K. A National Reconnaissance for Pharmaceuticals and Other Organic Wastewater Contaminants in the United States—II. Untreated Drinking Water Sources[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 402:201-216.
- [5] Masih A, Saini R, Taneja A. Contamination and exposure profiles of priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in ground water in a semi-arid region in India[J]. *International Journal of Water*, 2008, 4:136-147.
- [6] Beenish Saba, Imran Hashmi, Muhammad Ali Awan. Distribution, toxicity level, and concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface soil and groundwater of Rawalpindi, Pakistan[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2012, 49(1-3): 240-247.
- [7] 崔学慧,李炳华,陈鸿汉.太湖平原城近郊区浅层地下水中多环芳烃污染特征及污染源分析[J]. *环境科学*, 2008, 29(7):1806-1810.
- [8] 罗庆,孙丽娜,张耀华.细河流域地下水中多环芳烃污染健康风险评估[J]. *农业环境科学*, 2011, 30(5):959-964.
- [9] Han D M, Tong X X, Jin M G, et al. Evaluation of organic contamination in urban groundwater surrounding a municipal landfill, Zhoukou, China[J]. *Environmental Monitoring Assessment*, 2013, 185:3413-3444.
- [10] 龚香宜,何炎志,孙云雷.江汉平原四湖流域上区地下水中多环芳烃分布特征与源解析[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(3): 789-796.
- [11] Elliott W R, Echols K, Ashley D C, et al. Waterborne contaminants in tumbling creek cave, Missouri[A]. In R. Willam (eds.) *Proceeding of the 2007 National Symposium*[C]. USA: St. Louis, Missouri, 2008, 107-123.
- [12] Metcalfe C D, Beddows P A, Bouchot G G, et al. Contaminants in the coastal karst aquifer system along the coastal of the Yucatan Peninsula, Mexico[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(4): 991-997.
- [13] 孔祥胜,祁士华, Oramah IT,等.广西大石围天坑群地下河水中多环芳烃的污染特征[J]. *环境科学*, 2011, 32(4): 170-176.
- [14] 孔祥胜,苗迎.大气干湿沉降:地下河多环芳烃的重要来源:以广西清水泉地下河为例[J]. *地球学报*, 2014, 35(2):239-247.
- [15] 胡英,祁士华,兰兰,等.岩溶地下河中HCHs和DDTs的分布特征与健康风险评估[J]. *中国环境科学*, 2010, 30, (6): 802-807.
- [16] 蓝家程,袁孙玉川,袁田萍,等.岩溶地下河流域水中多环芳烃污染特征及生态风险评估[J]. *环境科学*, 2014, 35(10):3722-3730.
- [17] 徐建国,朱恒华,徐华,等.济南泉域岩溶地下水有机污染特征研究[J]. *中国岩溶*, 2009, 28(3):249-254.
- [18] Yixiao Shao, Yanxin Wang, Xiaoqing Xu, et al. Occurrence and source of PAHs in highly vulnerable karst system[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 443:438-445.
- [19] 中国地质调查局. 2008. 地下水污染地质调查评价规范[S]. 北京:中国地质调查局.
- [20] 苗迎,孔祥胜,邹胜章,等.南宁市土壤中PAHs的环境地球化学特征[J]. *安全与环境工程*, 2013, 20(6):95-101.
- [21] Maliszewska-Kordybach B. Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: Preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination[J]. *Applied Geochemistry*, 1996, 11: 121-127.
- [22] 中华人民共和国卫生部,国家标准化管理委员会. GB5749-2006《生活饮用水卫生标准》[S]. 北京:2006.
- [23] National Recommended Water Quality Criteria[EB/OL]: <http://epa.gov/ost/criteria/wqctable/>, US EPA, 2009.
- [24] 罗炳佳,杨胜元,罗维,等.岩溶地下水有机污染特征分析:以贵阳市某加油站为例[J]. *地球学报*, 2014, 35(2):255-261.
- [25] Daniela Zamfirescu, Peter Grathwohl. Occurrence and attenuation of specific organic compounds in the groundwater plume at a former gasworks site[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2001, 53: 407-427.
- [26] Brindha K, Elango L. PAHs contaminants in groundwater from a part of metropolitan city, India: a study based on sampling over a 10-years period[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2014, 71: 5113-5120.
- [27] Eliane C, Pires do Rego, Annibal Duarte Pereira Netto. PAHs and BETX in groundwater of gasoline station from Rio de Janeiro City, Brazil[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2007, 79:660-664.
- [28] Baumard P, Budzinski H, Garrigue P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean Sea[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1998, 17: 765-776.
- [29] Budzinski H, Jones I, Bellocq C, et al. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary[J]. *Marine Chemistry*, 1997, 58:85-97.
- [30] Yunker M B, Macdonald R W, Vingarzan R, et al. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition[J]. *Organic Geochemistry*, 2002, 33: 489-515.
- [31] 汤国才.气溶胶中多环芳烃的污染源识别方法[J]. *环境科学研究*, 1993, 6(3):37-41.
- [32] 罗雪梅,刘昌明,何孟常.土壤与沉积物对多环芳烃类有机物的吸附作用[J]. *生态环境*, 2004, 13(3): 394-398.
- [33] Behymer T D, Hites R A. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on simulated atmospheric particulates[J]. *Environmental Science and Technology*, 1985, 19(10):1004-1006.
- [34] Kamens R M, Guo Z, Fulcher J N, et al. The influence of humidity, sunlight and temperature on the daytime decay of polycyclic aromatic hydrocarbons on atmospheric soot particles[J]. *Environmental Science and Technology*, 1988, 22(1):103-108.
- [35] 韦尚正,席北斗,张化永,等.地下水中多环芳烃迁移转化研究[J]. *环境污染与防治*, 2009, 31(10):70-74.
- [36] 朱先磊,刘维利,卢妍妍,等.民用燃煤、焦化厂和石油沥青工

- 业多环芳烃源成分谱的比较研究[J]. 环境科学学报, 2002, 22(2):199-203.
- [37] Khalili N R, Scheff P A, Holsen T M. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions[J]. *Atmospheric Environment*, 1995, 29(4):533-542.
- [38] Jin A, He J, Chen S, Huang G. Impact of reclaimed water irrigation on PAHs in agricultural soil and groundwater. 2nd International Symposium on Aqua Science, Water Resource and Low Carbon Energy, 1251. AIP Conference Proceedings; 2010:37-40.
- [39] Kalf D F, Crommentuijn T, van de Plassche E J. Environmental quality objectives for 10 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1997, 36(1):89-97.
- [40] Cao Z G, Liu J L, Luan Y, et al. Distribution and ecosystem risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Luan River, China[J]. *Ecotoxicology*, 2010, 19(5):827-837.
- [41] Sun J H, Wang G L, Chai Y, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Henan Reach of the Yellow River, Middle China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2009, 72(5):1614-1624.

Preliminary study on contaminant of polycyclic aromatic hydrocarbons in vulnerable karst aquifer in a heavy industry district

KONG Xiang-sheng¹, MIAO Ying¹, LUAN Ri-jian², YANG Qi-yong¹, QIN Su-ni¹

(1. Institute of Karst Geology, CAGS / Key Laboratory of Karst Ecosystem and Rocky Desertification Rehabilitation, MLR, Guilin, Guangxi 541004, China;

2. Shandong Testing Center of China Metallurgical Geology Bureau, Jinan, Shandong 250014, China)

Abstract One heavy industry district (steel and fertilizer plants) in the karst area of southwestern China was selected as the study area. The groundwater and soil samples in the hydrogeological units were collected, from which 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) prioritised by USEPA were analysed using GC/MS method. The results show that total concentration of the PAHs in groundwater ranges from 1135.79 to 1361.26 ng/L, with dominant species as phenanthrene, anthracene, naphthalene, chrysene and pyrene. Compared with other regions, groundwater pollution due to the PAHs in the study area is of a middle level. According to National Recommended Water Quality Standards of priority toxic pollutants (2009 USEPA), it is found that benzo[a]anthracene, chrysene, benzo[b]fluoranthene, and benzo[k]fluoranthene exceed the standard. The figures of PAHs characteristic ratio suggest that the PAHs sources in the karst aquifer were derived from incompletely burning and coking of coal, which are similar to contaminant sources discharged by steel and fertilizer plants. The karstic groundwater in the downstream areas have been highly polluted; and it appears that the PAHs concentration in the discharge area is a higher than that of runoff area. Impact of the PHAs on the karst aquifers is sever, which can be attributed to the following two aspects. On the one hand, common presence of karstic depressions, dense fissures developed in the karst, weathered dolomite and fault fracture zones provides a favorable condition for PAHs migration in the karst aquifers which are high vulnerable to the contaminant. Meanwhile, large quantity of groundwater in source areas has been extracted for industrial use, which speeds up the infiltration of pollutants into the karst aquifers. On the other hand, the surface water level in the study area has been raised owing to the construction of the Honghua hydropower station dam which stores huge amount of water in the reservoir; this in turn elevates the groundwater level and slows down its discharge to the stream system. As a result, the self-purification ability of PAHs in the karst aquifer decreases. The location of pollution sources in the groundwater system is also one of the factors that impact of the PAHs migration in karst aquifer. Risk assessment of groundwater suggests that the content of phenanthrene, anthracene, pyrene, benzo[a]anthracene and benzo[b]fluoranthene in the karst groundwater is at a very high risk grade. Thus, it is suggested that local government should take immediate intervention to reduce this pollution risk.

Key words polycyclic aromatic hydrocarbon, steel and fertilizer plants, karst aquifer, vulnerability, risk assessment

(编辑 吴华英)