

废旧金属拆解场地浅层地下水茈污染特征分析

姚洪华, 张达政

(浙江省地质环境监测院, 杭州 310007)

摘要: 在分析废旧金属拆解场地浅层地下水中茈的检出和分布特征的基础上, 对地下水中茈的污染来源、污染途径和污染控制因素进行了探讨。研究结果表明, 场地中心和地下水下游 2km 范围内茈污染明显, 垂直于地下水流向茈迁移距离较小, 一般小于 0.5km。茈在地下水中的迁移转化受地下水中 pH、Eh 及 DO 等因素的控制, 弱酸性或中性环境以及厌氧强还原条件下, 茈易于检出和迁移, 一般难以生物降解。

关键词: 污染场地; 废旧金属拆解; 浅层地下水; 茈

中图分类号: X143

文献标识码: A

文章编号: 1000-3665(2012)03-0120-04

目前污染场地研究的类型主要包括石油化工类、固体废弃物堆放场等, 场地污染指标除了常规毒理性重金属外, 国际上优先控制的一类具有致癌、致畸以及能够诱导有机体突变的有机化合物, 如氯代烃、苯系物、农药类以及多环芳烃等越来越受到重视^[1~2]。当前国内外研究污染场地的重点主要是土壤和沉积物的污染^[3~4], 污染场地对地下水的有机污染研究仅有少量报道。如崔学慧等^[5]通过研究太湖平原城近郊区浅层地下水多环芳烃, 发现浅层地下水中检出主要以 3~4 个苯环为主, 茈检出率达到 42.86%; Zhang Dazheng 等^[6]对某废旧金属拆解场地 PAHs 污染研究结果表明, 场地受到 PAHs 污染, 其中茈的污染分布与 PAHs 浓度分布基本一致。

茈作为 EPA 中 129 种优先控制的污染物质之一, 主要存在于煤焦油沥青的蒸馏物中, 其作为有机合成原料广泛应用于染料、合成树脂、分散性染料和工程塑料以及杀虫剂、增塑剂等。长期接触可导致头痛、乏力、睡眠不佳、易兴奋、食欲减退、白细胞增加、血沉增速等, 遇明火、高热可燃, 受高热分解放出有毒气体。

本文对我国东部地区较为典型的废旧金属拆解场地浅层地下水中茈的检出状况和浓度分布特征进行了研究, 同时对其污染来源、途径和控制因素进行探讨, 研究成果为该类污染场地地下水作为生活用水的安全保障, 原位修复与治理提供了基础数据和科学依据。

收稿日期: 2012-02-08; 修订日期: 2012-03-07

基金项目: 浙江地区地下水污染调查评价(1212010634403)

作者简介: 姚洪华(1963-), 男, 高级工程师, 主要从事环境地质工作。

E-mail: duncan100@163.com

1 场地基本情况

1.1 场地概况

场地位于中国东部某沿海平原, 西部局部残丘分布, 东部为滨海平原, 海拔一般 2~4m(黄海高程), 总面积约 80km²。场地区属亚热带季风气候区, 多年平均降水量 1 632mm, 最大年降水量 2 375mm, 每年 5、6 月份为梅雨季节, 8、9 月份为台风暴雨季节, 多年平均蒸发量 1 360.4 mm。

场地的废旧金属回收和拆解业起始于 20 世纪 70 年代, 初期以个体废旧物资回收为主, 主要分布于 FJ 镇北国道沿线一带; 90 年代初期开始进口废旧物资, 主要为废旧五金、废电机、废电器、废变压器、废马达、废箱壳等, 并形成了以 FJ 为中心的规模企业聚集区; 2000 年以后大部分规模企业均规划至集中拆解园区, 目前仅园区内就有大型拆解类企业 70 余家, 是我国最大的废旧电机拆解基地, 并带动了当地的电线电缆、电机、电器、汽车摩配等产业链飞速发展。

1.2 场地水文地质条件

场地属于沿海山前平原区, 地下水类型主要包括浅部孔隙潜水和深部承压水(图 1)。

浅部孔隙潜水是分散居民生活、洗涤用水的主要水源。山前含水层主要为含砂砾石(碎砾石)粘性土, 水位埋深 1m 左右, 单井涌水量小, 一般小于 5m³/d, 水质为淡水, 以接受大气降雨和山前侧向补给为主。平原区含水层主要为淤泥质亚粘土, 厚度大于 10m, 水位埋深 0.5~1m, 水量贫乏, 单井水量一般小于 1m³/d, 水质以淡水-微咸水为主, 水化学类型主要为 HCO₃·Cl—Na 型, 接受大气降雨补给微弱, 水循环交替弱。孔隙潜水流向总体为自西北部山前流向海域, 水力坡

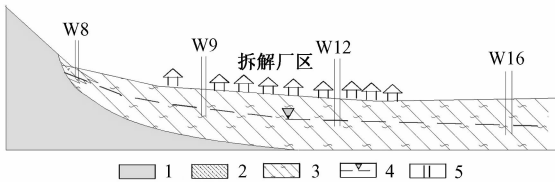


图1 场地区山前至平水文地质剖面示意图

Fig. 1 Hydrogeological profile from piedmont to the plain

1—基岩山区; 2—含砂砾粘土; 3—淤泥质粘土;
4—浅层地下水位; 5—采样民井

度极小(0.1‰~0.5‰),地下水流动相对滞缓。

深部承压水含水层以粉砂、细砂为主,第Ⅰ承压含水层顶板埋深一般10~20m,水位埋深与潜水相当,单井涌水量10~100 m³/d。由于第Ⅰ承压含水层顶板上部为淤泥质亚粘土和淤泥,为良好的隔水层,因此深层承压水与上部潜水水力联系微弱,属于原生海相沉积,水质以咸水为主,目前基本不开发利用。据此,本次研究的重点主要为浅部孔隙潜水。

2 样品的采集与测试

2.1 样品的采集

根据研究区内原有分散企业和现状拆解企业园区的分布特征,结合地下水局部流场特征,在场地及其周围共布设地下水采样点19个(图2)。由于区内尚无专门地下水监测点,采样点为当地经常使用的民井,静止水埋深一般为0.5~1.5m。采样前利用潜水泵对民井进行抽水30min,待水位恢复后,使用潜水泵出水管外接可以调节水量的采样铜管,伸至1L棕色聚四氟乙烯采样瓶底部进行采样,保证无气泡装满2个采样瓶后,立即置于4℃以下移动式冷藏箱运输至实验室进行分析测试。

采样时间集中为2008年11月,部分加密样品采集为2009年11月,均为地下水枯水期。具有可对比性。

地下水采样与测试方法严格遵循《地下水污染地质调查技术规范》(DD2008-01)进行。

2.2 仪器与分析条件

仪器:HP6890气相色谱仪;试剂:二氯甲烷(农残级纯),异丙醇(农残级纯),甲醇(农残级纯);高纯度氮气(99.9%)。

利用100mL正己烷萃取,载气为高纯氮气(99.999%),通过CP-SIL-8CB色谱柱,采用外标法定量方式。程序升温条件:90℃保持0.5min,以15℃/min升至200℃,保持0.5min,以3.5℃/min升至

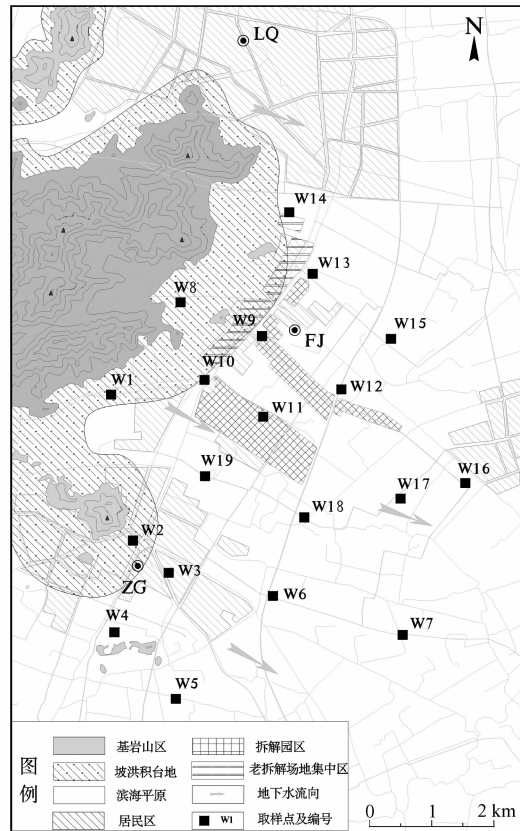


图2 场地水文地质条件及采样点分布

Fig. 2 Hydrogeology conditions and location of the samples

250℃,保持0.5min,以20℃/min升至300℃保持5min。然后按照美国EPA8310标准上机进行测试与分析。

3 结果与讨论

3.1 茈检出特征与空间分布

本次检测19个样品中,除W1、W2、W3、W4、W5、W8、W12、W15、W16等9个点未检出外,其他10个点均有检出,检出率为52.6%;检出浓度值含量为2.09~6.64 ng/L(检出限为2ng/L)(图3)。

从浅层地下水中茈浓度空间分布来看,目前已形成了一个与场地形状明显相似的污染晕。两个高浓度区分别出现在位于老拆解场地和新拆解场地交接的山前部位的W10、W9号,浓度均超过4 ng/L;由污染中心向外扩展,浓度值大于3 ng/L的监测点主要位于新场地区的W11号点和场地地下水流场下游的W6、W17、W19号;W18号点大于4ng/L可能与局部污染源有关;再向外围,老场地区W13、W14以及场地下游的W7浓度大于2ng/L。

总体上污染晕与拆解场地分布基本一致,并向地下水水流场下游有一定范围的迁移,距离超过 2km。未检出点主要分布于场地上游 W1、W8 监测点和垂直于地下水水流场方向的场地两侧 W2、W3、W4、W5、W12、W15 和 W16,距园区最小距离不超过 0.2km。

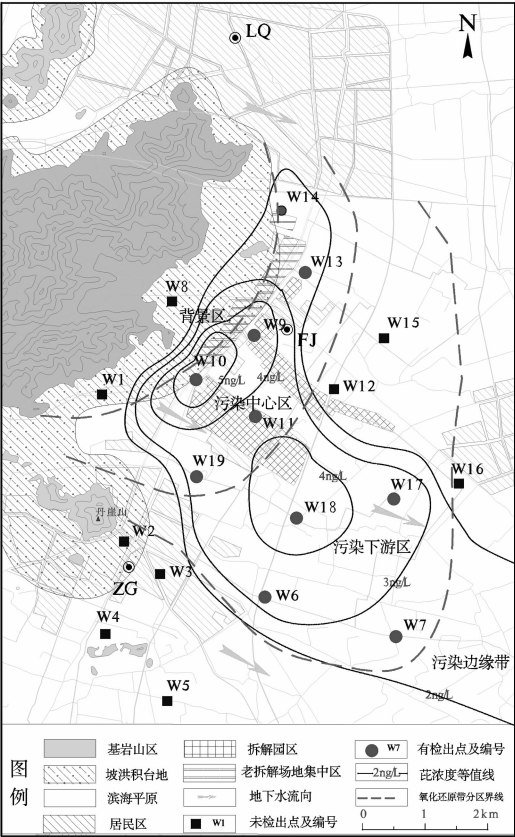


图 3 芘检出点浓度分布及氧化还原带划分
Fig. 3 Pyrene concentration distribution and division of redox zone

3.2 地下水中芘污染控制因素分析

根据沈东升等^[7]对进口废电器拆解全过程的现场跟踪、调查及分析研究,地下水中芘的污染可能是芘通过大气降雨和降尘进入地下环境以及进入地下水后的迁移行为。本文从芘本身性质、水文地质条件、包气带防护性能及含水层氧化还原环境等控制因素综合分析芘在地下水中的分布特征。

3.2.1 包气带防护性能

场地地处沿海平原区山前地带,包气带岩性由山前含砾亚粘土、粉土向海域方向淤泥质粘土过渡,颗粒由粗变细,防护性能由较差到较好。场地区山前北东向沿线为老拆解场地,以连片的个体手工作坊或小型企业为主,废物均就地、分散和随意堆放,经降水淋滤的渗滤液较容易通过包气带污染浅层地下水;新拆解

园区相对较为规范,废物有固定堆放场所,且地面均已硬化,包气带岩性主要为淤泥质亚粘土,防护性能较好,污染相对较小。因此出现老场地区检出浓度整体高于下游的现象。

3.2.2 地下水水流场

分析芘检出点空间分布、浓度特征与地下水水流场等发现, W1、W8 监测点位于拆解场地区上游,可以作为对照点,未检出芘。垂直于地下水水流场下游两侧, W2、W3、W4、W5、W12、W15、W16 亦未检出,距离场地外围最小距离约 0.2km,说明污染物随地下水侧向污染范围很小,污染程度轻。污染场地下游, W6、W7、W17、W18 等点,芘均有检出,浓度为 2.09 ~ 4.15ng/L,且距离拆解场地中心越远,芘浓度逐渐减小,有检出的样点与拆解区中心距离大于 2km,说明平行于地下水水流场方向的场地下游,芘会随着地下水向下游迁移,但总体污染运移距离较小。

3.2.3 分配系数 K_{oc}

K_{oc} 是评价有机污染物在地下环境中迁移难易程度的主要参数, K_{oc} 越小,污染物越容易迁移。根据王昭等^[8]研究,目前多环芳烃主要检出的污染物有芘、屈、荧蒽、苯并(a)芘等,其 $\lg K_{oc}$ 分别为 4.86、5.54、4.9 和 5.59。相对多环的其他 PAHs 指标,芘在地下环境中更容易迁移,从而导致污染场地浅层地下水中芘检出率相对其他多环芳烃高。

3.2.4 酸碱度及氧化还原条件

为了进一步研究地下水中芘的污染原因,本次对研究区 19 个监测点现场进行了酸碱度(pH)、氧化还原电位(Eh)、溶解氧(DO)、电导率(EC)的测试。并根据地下水中 Eh、DO,将场地地下水氧化还原区划分为对照区、污染中心区、污染下游区、污染边缘带,芘污染空间分布与氧化还原带划分见图 3,不同区各指标统计见表 1。

表 1 场地浅层地下水氧化还原带划分
Table 1 Test results of the site index in different hydrogeology zone

氧化还原区	pH	EC(mS/m)	Eh(mV)	DO(mg/L)
对照区	6.79	596	100.0(氧化)	1.70(高氧)
污染中心区	6.89	1564	12.3(强还原)	0.02(低氧)
污染下游区	6.94	1363	18.3(中还原)	0.03(低氧)
污染边缘带	6.87	1660	46.2(弱还原)	0.76(中氧)

注:上述数据均为平均数

由表 1 可以看出,污染场地区 pH 值和 EC 明显高于对照区。pH 值主要体现地下水环境酸碱性,说明芘在弱酸性和中性环境地下水中更容易发生迁移,这与

康耘等^[9]的研究结论基本一致。

Eh 和 DO 主要体现地下水氧化还原条件。表 1 显示,除背景区处于氧化状态,场地和下游均处于还原环境,还原程度略有不同,由污染中心区向外依次划分为强还原、中还原、弱还原三类;根据 DO 浓度大于 0.3mg/L 认为达到好氧环境,同样根据 DO 浓度高低也分别划分为低氧、中氧、高氧三类。据此,场地对照区为氧化区,污染中心区和污染下游带为低氧区,污染边缘带为中氧区。根据茈在地下水中检出浓度分析,说明在厌氧强还原带,茈污染物难以被降解,易于迁移,随着氧化条件的增强和溶解氧浓度增加,污染物逐渐被降解,迁移能力降低。从而出现场地污染中心区低氧强还原状态检出茈浓度高,检出率高,污染下游带和边缘带检出浓度偏低的特征。

4 结论

(1)废旧金属拆解场地浅层地下水中茈污染主要是废电缆电线和废电机的焚烧后大气排放污染物随降雨或降尘进入含水层的结果。

(2)茈在拆解场地的迁移与局部地下水流场密切相关,垂直于流场方向运移距离很小,不超过 0.5km,平行于流场方向污染运移距离大于 2km。

(3)茈在地下水中迁移转化受 pH 值、Eh、DO 等影响,弱酸性或中性环境以及厌氧强还原条件下,茈易于检出和迁移,一般难以生物降解。

参考文献:

- [1] Eliane C Pires do Rego, Annibal Duarte Pereira Netto. PAHs and BTEX in Groundwater of Gasoline Stations from Rio de Janeiro City, Brazil [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2007, 79(6): 660 - 664.
- [2] Wirthensohn T, Schoeberl P, Ghosh U, *et al.* Pilot plant experiences using physical and biological treatment steps for the remediation of groundwater from a former MGP site [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163: 43 - 52.
- [3] 王振,高云涛,刘晓海. 化工厂土壤多环芳烃分布特征及评价[J]. 环境科学导刊, 2010, 29(4): 86 - 89. [WANG Z, GAO Y T, LIU X H. Distribution Characteristics and Environmental Risk Analysis of in the Soil of Chemical Plant [J]. Environment Science Survy, 2010, 29(4): 86 - 89. (in Chinese)]
- [4] 焦文涛,王铁宇,吕永龙,等. 环渤海北部沿海地区表层土壤中 PAHs 的污染特征及风险评价[J]. 生态毒理学报, 2010, 5(2): 193 - 201. [JIAO W T, WANG T Y, LU Y L, *et al.* Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soil along the North Coastal Area of the Bohai Sea [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2010, 5(2): 193 - 201. (in Chinese)]
- [5] 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. [CUI X H, LI B H, CHEN H H. Contamination Characteristics and Pollutant Sources Analysis On PAHs in Shallow Groundwater in Suburb of Taihu Plain [J]. ENVIRONMENTAL SCIENCE, 2008, 29(7): 1806 - 1810. (in Chinese)]
- [6] Zhang dazheng, Chen honghan, Zhan xiaoyan, *et al.* Distributive Properties of PAHs in Shallow Underground Water in a waste electrical appliances (machines) dismantling sit [M]. ISWREP, 2011 (1): 71 - 74.
- [7] 沈东升,王君琴,贺永华,等. 进口废电器拆解过程的主要污染因子及其排污系数研究[J]. 浙江大学学报:农业与生命科学版, 2004, 30(3): 237 - 240. [SHEN D S, WANG J Q, HE Y H, *et al.* Study on the discharge coefficients and the primary components of the pollutants from dismantling import waste electrical equipments [J]. Journal of Zhejiang University: Agric & Life Sci, 2004, 30(3): 237 - 240. (in Chinese)]
- [8] 王昭,石建省,张兆吉,等. 我国“水中优先控制有机物”对地下水污染的预警性研究[J]. 水资源保护, 2009, 25(1): 90 - 94. [WANG Z, SHI J S, ZHANG Z J *et al.* Groundwater contaminant risk assessment: A Chinese list of preferred controlled organic pollutants in water [J]. WATER RESOURCES PROTECTION, 2009, 25(1): 90 - 94. (in Chinese)]
- [9] 康耘,葛晓立. 土壤 pH 值对土壤多环芳烃纵向迁移影响的模拟实验研究[J]. 岩矿测试, 2010, 29(2): 123 - 126. [KANG Y, GE X L. Simulation Experiments on Influences of pH Level on the Vertical Migration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils [J]. ROCK AND MINERAL ANALYSIS, 2010, 29(2): 123 - 126. (in Chinese)]

(下转第 138 页)

B. Test of the heat transfer rate of the ground heat exchanger of ground source heat pump [J].

Experimental Science & Technology, 2010,8(2):33-34. (in Chinese)]

In-Situ thermal conductive test of rock soils for shallow geothermal energy utilization in weifang

WANG Song-tao¹, WANG Hua-jun², WAN Zhong-jie¹

(1. *Fourth Institute of Geology and Mineral Resources Exploration of Shandong, Weifang* 261021, China;
2. *School of Energy and Environment Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin* 300401, China)

Abstract: Considering the complexity and diversity of subsurface rock soils, in-situ tests are necessary in determining the ground thermal property parameters. As an important basis of developing shallow geothermal energy, in-situ thermal conductive tests are crucial for the construction of ground source heat pump (GSHP) projects. Aiming at practical applications in the urban of Weifang, this paper describes the principle and method of conducting the in-situ thermal conductive tests, and obtains the local initial ground temperature, the ground thermal conductivity and the heat-transfer rate of ground heat exchangers. These test results can provide the designers some key data in order to optimize the GSHP projects based on the analysis of the building structure and air-conditioning load characteristics.

Key words: shallow geothermal energy; rock soil; in-situ thermal conductive test; ground heat-transfer rate; thermal conductivity

责任编辑:汪美华

(上接第 123 页)

Characteristic of pyrene contamination in shallow underground water in a waste electrical appliances (machines) dismantling site

YAO Hong-hua, ZHANG Da-zheng

(*Zhejiang Geology Environment Monitoring Station, Hangzhou* 310007, China)

Abstract: Based on the detection and analysis of the distribution characteristics of pyrene in shallow ground water in a waste metal dismantling site, pyrene contamination sources, pathways and pollution mechanism are explored. Research results indicate that site center and site downstream 2km contaminated clearly by pyrene in shallow groundwater. Controlled by local groundwater flow, pyrene migrates smaller distance vertically to groundwater flows, less than 0.5km generally. Migration and transformation of pyrene in groundwater are also affected by factors such as pH, Eh and DO. It is difficult to biodegradation and easy to be checked out and migrate in acidic, neutral conditions, and anaerobic and strongly reducing conditions.

Key words: contaminated sites; waste electrical appliance (machine) dismantling; shallow groundwater; pyrene

责任编辑:汪美华