

# 黄河下游平原地下水有机污染特征分析

曲万隆<sup>1,2</sup>, 杨丽芝<sup>3</sup>

(1. 山东科技大学地球科学与工程学院, 山东 青岛 266510; 2. 青岛地质工程勘察院, 山东 青岛 266071; 3. 山东省地质调查院, 山东 济南 250013)

**摘要:**以大量的地下水测试数据为基础,从污染源分布及水文地质条件入手,对黄河下游平原地下水中有有机污染物类型及污染程度进行了深入研究。黄河下游平原地下水普遍受到有机物污染并形成多个典型有机污染区,有机物总检出率为35.5%,检出的有机污染物种类达29种,单个样品检出的有机物种类最多达19种,部分有机物含量超过地下水饮用标准,致使地下水质量恶化。地下水污染区的分布及污染程度与污染源的种类和分布具有很好的相关性。

**关键词:**黄河下游平原;地下水;检出率;有机污染

**中图分类号:**X523      **文献标识码:**B

黄河下游流经山东省西部及西北部,于东营市入渤海。黄河下游平原包括山东省菏泽市、济宁市、聊城市、德州市、滨州市、东营市全部及济南、淄博、泰安、枣庄市的部分地区,面积67 758 km<sup>2</sup>。黄河下游平原是人类文明发祥地之一,人口密集,人类活动频繁,是山东省主要粮棉及能源基地。

改革开放三十多年来,国民经济快速发展,工业化、城镇化规模不断扩大,对环境的挑战也不断加剧。人类在生活和生产过程中产生的废弃物未得到安全有效的处置,由此引发的环境污染问题日趋严重。同时,黄河三角洲是我国第二大石油工业基地——胜利油田所在地,随着油气资源的大规模开发,带动周边石油化工等高危高污染企业发展,大量的废弃物通过不同途径进入地下水体,使得地下水受到不同程度污染,严重威胁着黄河下游平原地下水及生态安全。调查研究发现,黄河下游平原地下水中有有机污染物检出种类多达29种,少数有机物含量超过饮用水水质标准,局部地区地下水已经不适合饮用。

黄河下游平原地势平坦开阔,自丘陵山区向外围倾斜。以黄河冲积平原为主体,西南微山湖周边为冲积—湖积平原,东北部为黄河三角洲和滨海平原,山前地带为冲积—洪积平原。气候属于暖温带

大陆型季风气候,多年平均气温11.7~14℃,多年平均降水量557~838 mm。区内最大的河流为过境入海的黄河,其他还有独流入海的马颊河、徒骇河、小清河等,流入南四湖的红卫河、万福河、汶泗河等,入小清河的淄河、孝妇河等,主要湖泊有南四湖、东平湖、白云湖等。

从大地构造分区来看,黄河以北属华北拗陷区的济阳拗陷,黄河以南以东属鲁西隆起区的鲁西潜隆。自中生代末期以来,黄河下游平原地区接受了巨厚的新近纪—第四纪松散沉积物,赋存丰富的孔隙水。该文所研究的地下水即赋存于黄河下游平原的黄河组及平原组上部的孔隙水,地层厚度一般为40 m左右,属于潜水,水位埋深3~20 m,是农业的主要开采层,地下水更新能力较强,因防污性能较差<sup>[1]</sup>,也是最容易受到污染的地下水。

## 1 污染源调查与样品采集测试

### 1.1 污染源调查

地下水污染源按成因类型一般分为生活污染源、工业污染源和农业污染源,该区与地下水有机污染有关的污染源主要是工业污染源。据不完全统计

收稿日期:2014-04-03;修订日期:2014-04-03;编辑:曹丽丽

作者简介:曲万隆(1984—),男,山东济南人,硕士研究生,主要从事地质环境评价及研究工作,E-mail:qkyqu@163.com。

计,黄河下游平原区共有工业生产企业1418家<sup>①②</sup>,石油采储、石油化工、冶炼化工、化肥化工、精细化工、造纸、纺织等是该区主要产业支柱,占全部企业数的70%以上,其中齐鲁石化、保龄宝生物、滨化集团、魏桥纺织、山东晨鸣纸业等多家企业为中国500强企业。污染源分布在总体上呈现出以下规律:研究区西部和南部以化肥化工、造纸、农药、纺织业为主,这与该区种植业发达,化肥农药的需求量大有关;东北部以石油化工为主,这与东部地处石油开采区有关,如齐鲁石化、山东滨化,利津利华益、东营华联石化、山东中海石化等企业均分布在工作区的东北部,年原油加工能力可达 $1680 \times 10^4$  t。同时还有皮革、纸浆、制药等高污染企业集中分布于各行政区的工业园区(图1)。企业部分污废水由集中的管道进入当地污水处理厂,部分甚至大部分污废水由明渠暗道排入地下。东北部采油区油井众多,采油过程中会造成原油散落,原油输送过程中因管道腐蚀、打孔盗油等因素造成原油泄漏。济南商河、淄博、滨州、东营等地分布大量的小型炼油厂,以私营企业为主,其污水大多未进行处理就地排放,通过渗渠和渗坑的长期渗漏进入地下。由于黄河下游平原第四系形成时间短,包气带多为结构松散的粉细砂,地下水防污性能差<sup>[2]</sup>,工业污废水的排放对地下水构成极大的威胁。

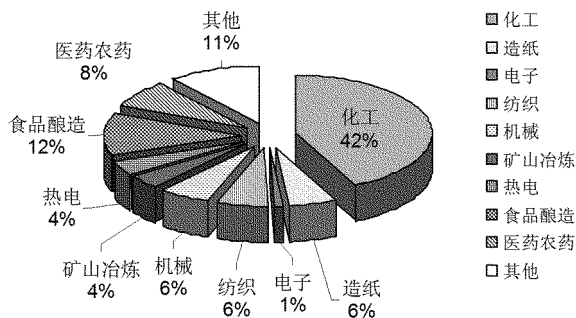


图1 黄河下游平原工业污染源分类图

## 1.2 采样与测试分析方法

地下水样品采集与测试于2007—2010年完成,共采集样品1601组,测试有机污染组分37项。地下水样品直接从井口采集,采集前清洗井孔,排出全孔储存水,保证样品为新鲜的原水。现场采用便携式、笔式测试仪测试气温、水温、pH值、电导率、溶解氧、氧化还原电位和浑浊度。地下水提水泵和出水套管为PTFE和不锈钢材料,提水泵类型为正压泵。

采样时进水流率控制在为0.2~0.5 L/min,不产生气泡和气体流失现象,专用的VOA样瓶和SVOA样瓶密封,4℃专用冷藏箱内保存和运输。样品有机测试由中国地质科学院地下水科学与工程重点开放实验室和国土资源部华东矿产资源监督检测中心完成,样品测试过程中卤代烃类、单环芳烃、氯代苯类、有机氯农药类采用色谱法,多环芳烃类采用HPLC法<sup>[3]</sup>。采样过程中按5%采集平行样品,并全程设置加标样和空白样跟踪监控采样及测试质量,保证数据的真实性和代表性。

## 2 有机污染特征分析

### 2.1 浅层地下水有机物检出与超标

1601组地下水样品中检出有机物的共有575组样品,其中有机指标检出1项的样品有342组,检出2项的有152组,检出3项的有44组,检出4项及以上的37组,最多检出9项;有机物总检出率为35.9%。有机指标共检出29类(表1),检出率较高的指标包括邻二氯苯(17.68%)、甲苯(10.18%)、苊(7.51%)、七氯(8.93%)、三氯甲烷(氯仿)(7.11%)、二氯甲烷(5.56%)、总滴滴涕(3.06%)、总六六六(2.44%)、苯(2.94%)、乙苯(1.87%)等。

地下水中有有机物超标现象也很严重。在1601个样品中,有50个样品有机物含量超过生活饮用水标准(GB5749-2006),总超标率为3.12%,超标项数1~4项。超标有机物分别为1,1,2-三氯乙烷、四氯化碳、三氯甲烷、苯、甲苯、1,2-二氯乙烷、二氯甲烷等(表1、图2)。

### 2.2 地下水有机污染评价及污染特征

浅层地下水有机物污染评价采用“单因子评价法”,以环境背景值和《地下水质量标准》中Ⅲ类水的水质标准(饮用水标准)为参考对照,通过如下公式计算各参评指标污染指数:

$$P_{ki} = \frac{C_{ki} - C_0}{C_{III}} \quad (1)$$

其中: $P_{ki}$ — $k$ 水样第 $i$ 个指标的污染指数; $C_{ki}$ — $k$ 水样第 $i$ 个指标的测试结果; $C_0$ —代表 $k$ 水样所在区

① 山东省地质调查院,杨丽芝、刘春华、刘中业等,山东地下水污染调查评价(华北平原)报告,2011年。

② 山东省地质调查院,徐建国、朱恒华、徐华等,山东平原地区地下水污染调查评价(淮河流域)报告,2012年。

表1 地下水有机指标检出率、超标率统计

测试指标	样品总数	评价检出限(μg/L)	检出		超标		超标样品最高值(μg/L)
			样品数(组)	检出率(%)	样品数(组)	超标率(%)	
三氯甲烷	1601	0.5	114	7.11	5	0.31	498.19
四氯化碳	1601	0.5	26	1.62	7	0.44	11.2
1,1,1-三氯乙烷	1601	0.5	4	0.25	0	0	
三氯乙烯	1601	0.5	44	2.75	1	0.06	205.25
四氯乙烯	1601	0.5	36	2.25	0	0	
二氯甲烷	1601	0.5	89	5.56	3	0.19	310.05
1,2-二氯乙烷	1601	0.5	60	3.75	3	0.19	222.00
1,1,2-三氯乙烷	1601	0.5	39	2.44	16	1.00	228.81
1,2-二氯丙烷	1601	0.5	281.76	5	0.31	116.08	
溴仿	1601	0.5	6	0.37	0	0	
氯乙烯	1601	1	8	0.5	5	0.31	211.46
1,1-二氯乙烯	1601	0.5	23	1.48	0	0	
1,2-二氯乙烯	1601	0.5	6	0.37	1	0.06	123.74
氯苯	1601	0.5	5	0.32	0	0	
邻二氯苯	1601	0.5	283	17.68	0	0	
对二氯苯	1601	0.5	3	0.19	0	0	
苯	1601	0.5	47	2.94	2	0.12	107.11
甲苯	1601	0.5	163	10.18	2	0.12	814.4
乙苯	1601	0.5	30	1.87	0	0	
二甲苯	1601	0.5	29	1.81	0	0	
苯乙烯	1601	0.5	6	0.37	0	0	
总六六六	1601	1	39	2.44	0	0	
总滴滴涕	1601	0.02	49	3.06	0	0	
七氯	1601	0.02	143	8.93	0	0	
六氯苯	1601	0.02	2	0.12	0	0	
苯并(a)芘	1601	0.2	2	0.12	0	0	
菲	1601	0.01	77	4.81	0	0	
芴	1601	0.005	120	7.51	0	0	
萘	1601	0.002	85	5.31	0	0	

域指标*i*的背景值,有机指标为检出限; $C_{III}$ —《地下水质量标准》中指标*i*的Ⅲ类指标限值。

利用式(1)分别计算各水样点单因子污染指数结果 $P_{hi}$ ,并同表2中污染分级标准对照划分污染等级,得出各样品单因子污染等级划分结果。

表2 单因子污染指数分级标准

污染类别	未污染	轻污染	中污染	较重污染	严重污染	极重污染
污染分级	I	II	III	IV	V	VI
指数范围	$P \leq 0$	$0 < P \leq 0.2$	$0.2 < P \leq 0.6$	$0.6 < P \leq 1.0$	$1.0 < P \leq 1.5$	$P \geq 1.5$

从有机污染程度评价结果可知,黄河下游平原地下水重污染(污染程度IV, V, VI级)所占比例较低,为1.19%,反映在样品数量上:重污染4组,严重污染5组,极重污染10组;中度污染所占比例为1.25%,样品数量为20组;轻污染的地下水样品数量为525组,占总样品数的32.79%,未污染的地下水样品数量为1037组,占总样品数的64.77%(图

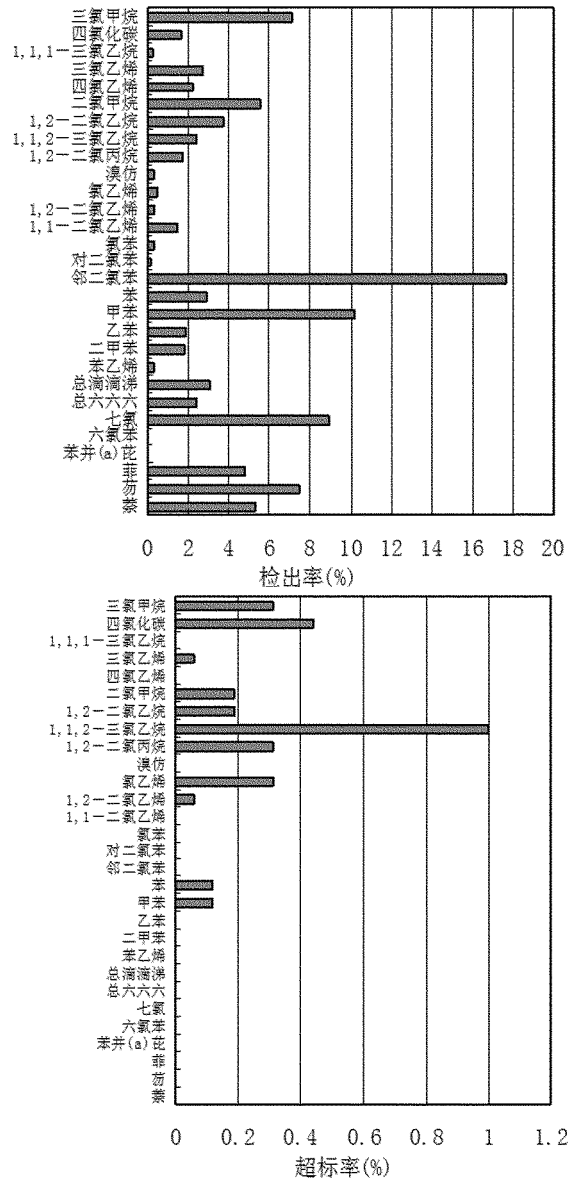


图2 地下水有机指标检出率、超标率统计图

3)。贡献率较高的有机污染指标有邻二氯苯(17.2%)、萘(14.2%)、三氯甲烷(13.9%)、七氯(13.7%)、,另外1,1,2-三氯乙烷、三氯乙烯、1,2-二氯乙烷、1,2-二氯丙烷对污染评价结果的贡献率也都超过了5%。

从区域分布特点分析:黄河三角洲地带地下水有机污染相对较严重,污染组分以卤代烃类为主,与该区石油化工企业多、地处胜利油田采油区有直接关系。在淄河冲积平原区,不仅卤代烃类含量较高,七氯和萘贡献率均超过了13%,原因是萘大量用于生产染料、树脂、溶剂、炸药、消毒剂、杀虫剂、防

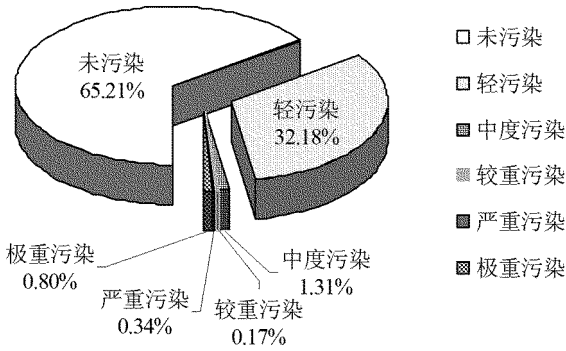


图3 地下水有机污染评价结果统计饼图

腐剂、防蛀剂,汽油和煤焦油的燃烧也产生萘,而七

氯是重要的农药成分,能长期残留于环境中。黄河下游平原的西部及西南部地下水污染区呈岛状或点状,主要分布于城区附近、排污河沿岸、污灌区,污染级别一般为轻污染(图4),污染物种类主要为卤代烃类中的二氯甲烷、三氯甲烷;氯代苯类中的邻二氯苯、对二氯苯;单环芳烃中的苯、甲苯、二甲苯等。除邻二氯苯外,检出率较高的甲苯和二氯甲烷来源非常广泛,纺织、炼油、木材加工、油漆和油墨制造、橡胶加工、树胶及木材化学品、造纸、洗衣业、制药、铸造、有色金属、钢铁等行业均能产生甲苯和二氯甲烷。

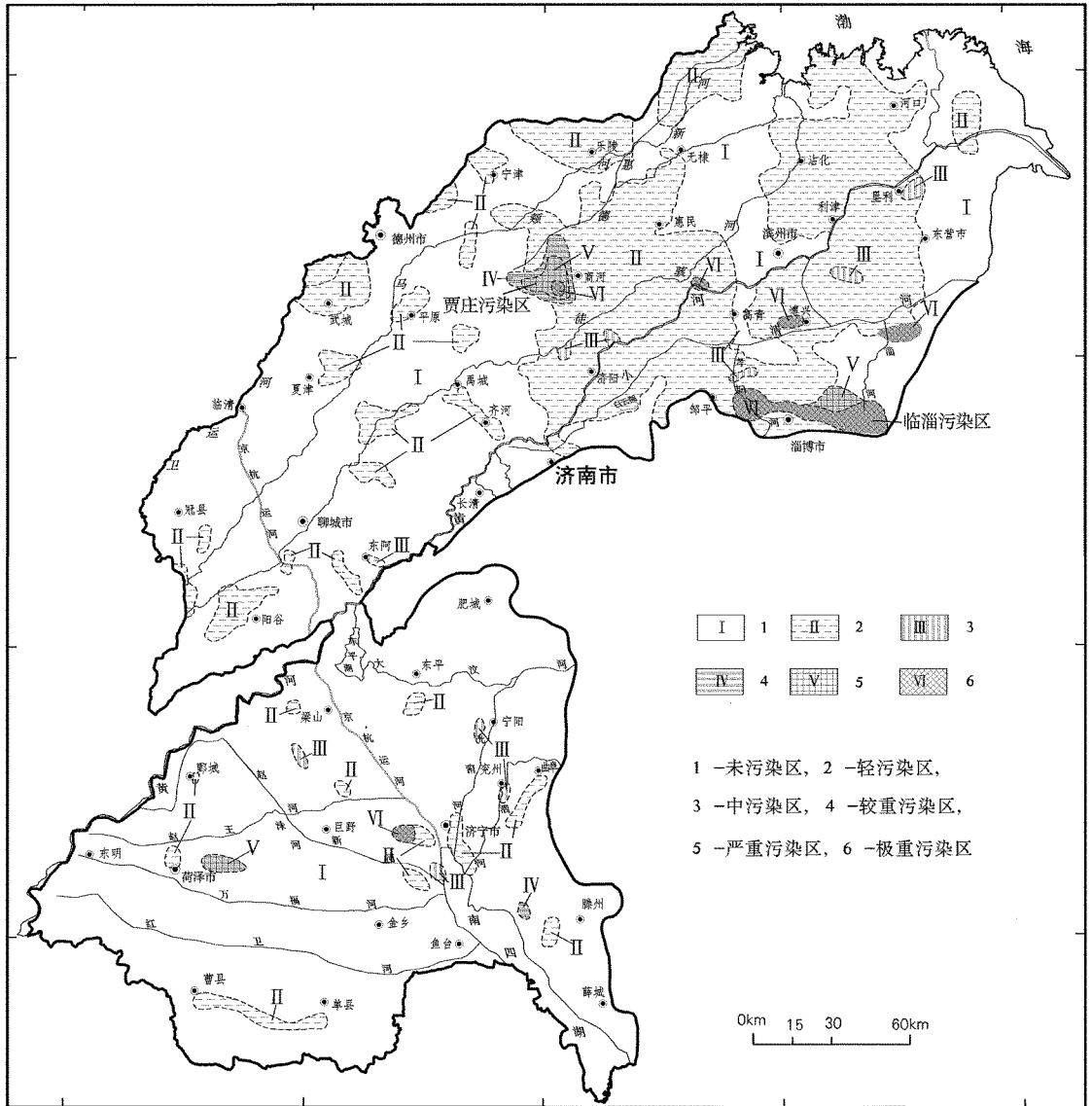


图4 浅层地下水污染评价图

### 3 地下水典型污染区污染特征

黄河下游平原区地下水已形成数个明显的有机污染区。黄河下游平原的东部,自商河贾庄镇以东的广大地区,地下水普遍遭受有机污染。邻二氯苯、对二氯苯等氯代苯类及甲苯、二甲苯等单环芳烃检出相当普遍。虽然目前整体污染程度较轻,但污染范围广,种类多。整个东部地区,包括黄河三角洲在内,均为胜利油田采油区,地下水以垂直运动为主,地下水埋深一般在1~3 m,包气带岩性多为粉土,土质疏松,环境脆弱。该区采油历史悠久,新老油井密布。区内小型炼油厂众多,污废水随意排放,是造成地下水有机污染的主要原因<sup>[4]</sup>。在整个东部大的轻污染区范围内,存在两个明显的重污染区。

黄河以北平原区,以商河县贾庄镇为中心形成面积约371 km<sup>2</sup>的有机重度污染区,并形成明显的污染晕<sup>[5]</sup>。污染区地下水有机污染物总量大于10 μg/L,最高大于903.24 μg/L。该区是临盘油田的采油及储油中心<sup>[6]</sup>,包气带岩性多为粉土和粉质粘土,地下水位埋深3~5 m,采油历史在50年以上,部分属地化的油井储油及输油设备老化,原油随处洒落,漏油事故也时有发生,是造成地下水有机污染严重的主要原因。

黄河以南平原区,以临淄区北部化工区为中心,形成大面积的有机污染,污染总面积达731 km<sup>2</sup>。地下水中有多种有机污染物检出,其中检出10~15种的占43%。检出最多的有机物为总六六六,检出率高达81%,另外,氯仿、1,2-二氯乙烷、七氯、林丹( $\delta$ -BHC)等指标检出率也较高,均超过50%。有3组样品有机污染物超饮用水标准,1,1,2-三氯乙烷的超标倍数分别达到27.4倍、1.6倍和1.16倍,有机物总含量最高为242.5 μg/L。该处为淄河冲积扇地区,包气带结构多以粉土和粉砂互层为主,中小型化工企业众多,密度可达25处/100 km<sup>2</sup>。此外,数量众多的小型油库、加油站也分布其中。附近小化工厂向淄河河谷偷排污水的现象非常普遍,也有少数化工厂将污水通过渗井、渗坑注入或渗入地下,也是造成地下水污染的重要原因。

总体分析,黄河下游平原区地下水有机污染程度和种类主要与石油开采、石油化工及其他化工污染源有关。典型污染区主要分布在东部东营、滨州、淄博一带,这与该地区的石油开采、存储、炼油及石

油化工污染源的分布相关<sup>[7]</sup>。不仅污染源密集,而且地下水系统的防污性能较差,因此认为,黄河下游平原地下水有机污染分布及程度均受污染源的分布及种类控制。

### 4 结论

黄河下游平原地下水已普遍受到有机物污染,有机物检出项目较多,共有29种,主要为卤代烃类、单环芳香烃类和氯代苯类,总检出率为35.9%,单项检出率最高的为邻二氯苯,检出率17.68%。检出的有机物大部分含量较低,一般未超过饮用水标准的最低限量,超标率为3.12%,超标有机物为四氯化碳、三氯甲烷、1,1,2-三氯乙烷、苯、甲苯、1,2-二氯乙烷、1,2-二氯丙烷、二氯甲烷等。就污染程度而言,研究区有机污染整体程度较低,一般为轻污染。东北部污染范围广,污染区成片出现,西南部污染区呈岛状或点状出现。

地下水污染区主要分布在黄河下游平原的东北部地区,这与胜利油田采油区的位置及炼油、石油化工等企业的分布有较好的相关性。尤其是在临盘采油区和临淄化工区,形成了相对集中的较重污染区,检出了多个有机物超标点和严重污染点。这与污染源密度大,污染历史久,污废水未或粗处理就近排放,地下水防污性能差等因素有关,对地下水污染相当严重且质量难度大。

### 参考文献:

- [1] 钟佐桑. 地下水防污性能评价方法探讨[J]. 地学前缘, 2005, (S1): 6-14.
- [2] Gogu R C, Dassargus A. Current trends and future Challenges groundwater vulnerability using overlay and index methods[J]. Environmental Geology, 2000, (6): 549-559.
- [3] 饶竹, 李松, 吴淑琪, 等. 地质调查中有机物分析方法研究及应用[J]. 地球学报, 2009, 30(3): 291-300.
- [4] 孙剑锋, 杨丽芝, 刘春华. 胜利油田陆上采油区浅层地下水与土壤有机污染特征研究[J]. 地球学报, 2011, 32(6): 725-731.
- [5] 韩融, 赵勇胜, 董军, 等. 垃圾渗滤液污染晕中污染物的衰减规律研究[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2006, 36(4): 578-582.
- [6] 李政红, 张胜, 毕二平, 等. 某储油库地下水有机污染健康风险评估[J]. 地球学报, 2010, 31(2): 258-262.
- [7] 薛强, 梁冰, 冯夏庭, 等. 石油污染物在地下环境系统中运移的多相流数值模型[J]. 化工学报, 2005, 56(5): 920-924.

# Studies on Characteristics of Organic Pollution of Groungwater in the Yellow River Downriver Plain

QU Wanlong<sup>1,2</sup>, YANG Lizhi<sup>3</sup>

(1. Geoscience and Enginerring College of Shandong University of Science and Technology, Shandong Qingdao 266510, China; 2. Qingdao Geo - engineering Exploration Institute, Shandong Qingdao 266071, China; 3. Shandong Geological Surveying Institute, Shandong Jinan 250013, China)

**Abstract:** Based on abundant data from sampling and testing, from the aspect of pollution source distribution and hydrogeological condition, in this paper, the content and degree of organic pollutants of the groundwater overland in the lower reach plain of the Yellow river have been studied. It is showed that the groundwater has been well received by organic pollutants and formed many groundwater contaminated areas. The percentage of organic pollutants detected are 35.5%, detected polluted materials are 29 species, and mono - samples are 9 species. The contents or some organic materials are over the standard of drinking water. It has caused the quality of groundwater begin deteriorate. Distribution of polluted areas has a close relation with the degree and types of the contaminated sources.

**Key words:** The lower reach plain of the Yellow river; groundwater; percentage of detection; organic pollution